



Inhibition de la corrosion du cuivre en milieux chlorure et sulfate neutres par une nouvelle molécule dérivée de 1,2,4-triazole.

Zoulikha Khiati

► To cite this version:

Zoulikha Khiati. Inhibition de la corrosion du cuivre en milieux chlorure et sulfate neutres par une nouvelle molécule dérivée de 1,2,4-triazole.. Autre. Université Paris 6 - Pierre et Marie Curie; Université des Sciences et de la Technologie d'Oran (Algérie), 2013. Français. NNT: . tel-01376746

HAL Id: tel-01376746

<https://hal.science/tel-01376746>

Submitted on 5 Oct 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



THESE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE
L'UNIVERSITE des Sciences et de la Technologie d'Oran (Algérie)

Spécialité

Chimie Physique et Chimie Analytique
(ED388)

Présentée par

KHIATI Zoulikha

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse :

**Inhibition de la corrosion du cuivre en milieux
chlorure et sulfate neutres par une nouvelle
molécule dérivée de 1,2,4-triazole**

soutenue le 20 Septembre 2013

devant le jury composé de :

M. VIVIER Vincent	Directeur de recherche CNRS	Directeur de thèse
M. OTHMAN Adil Ali	Professeur de l'USTO, Oran	Directeur de thèse
M. BENABDALLAH Tayeb	Professeur de l'USTO, Oran	Rapporteur
Mme PÉBÈRE Nadine	Directrice de recherche, Toulouse	Examinatrice
Mme SUTTER Eliane	Professeur, Cergy Pontoise	Examinatrice
M. DJELALI Nacer Eddine	Professeur, Université de Boumerdès	Examineur

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé dans le cadre d'une cotutelle entre deux universités : Université des Sciences et de la Technologie d'Oran -Mohamed Boudiaf (USTO-MB) sous la direction du professeur ALI OTHMAN Adil et l'Université Pierre et Marie Curie (UPMC) de Paris sous la direction du directeur de recherche CNRS Monsieur VIVIER Vincent.

En premier lieu, j'adresse mes remerciements au gouvernement Algérien pour avoir financé la bourse Algéro-Française de thèse m'ayant permis de réaliser ce travail. Je tiens à remercier les deux autorités.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude au professeur HUET François, directeur du laboratoire Interfaces et Systèmes Électrochimiques, pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et pour m'avoir permis de mener ce travail dans d'excellentes conditions.

Je remercie Monsieur BENABDALLAH Tayeb, professeur à l'Université des Sciences et de la Technologie d'Oran -Mohamed Boudiaf- (USTO-MB) pour avoir présider le jury de cette thèse.

Que madame PÉBÈRE Nadine, directrice de recherche à l'institut national polytechnique de Toulouse soit assurée de ma plus profonde reconnaissance pour l'intérêt qu'elle a porté à ce travail en acceptant de le juger.

Je remercie très vivement Monsieur DJELALI Nacer Eddine, professeur à l'université de Boumerdes, qui a aimablement accepté de juger ce travail.

Avant tout il me faut remercier mes deux chefs de LISE, qui m'ont permis de réaliser ma thèse dans les meilleures conditions possibles. Ils m'ont accordé leur pleine confiance en me laissant une grande liberté d'investigation, ce que j'ai beaucoup apprécié.

Monsieur VIVIER Vincent, merci de m'avoir laissé autant de liberté pendant ma thèse, tout en étant toujours présent quand il le fallait. Je te remercie de m'avoir sans cesse témoigné de ta confiance.

Madame SUTTER Eliane, merci d'avoir été un chef et une examinatrice. Tu as toujours été présente. Toujours à l'écoute, toujours de bon conseil. Outre de grandes compétences scientifiques, tu possède de grandes qualités humaines.

Mes sincères remerciements vont aussi au professeur Monsieur Adil Ali Othman pour avoir accepté la charge d'encadrer mes travaux.

Ces remerciements ne seraient pas complets si je n'ajouterais pas monsieur TAKENOUTI Hisasi, à qui je souhaite une très bonne retraite accompagnée d'une bonne santé. Il y a tellement de choses à dire que je ne sais pas où commencer. Merci pour tout.

Je remercie également madame BERNARD Marie-Claude et madame JOIRET Suzanne, pour toute leur contribution à la réalisation de ce travail.

Je voudrais aussi remercier madame PILLIER Françoise pour la spectroscopie MEB et EDS.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à madame DEBIEMME-CHOUVY Catherine pour la réalisation des spectres XPS et l'intérêt qu'elle a accordé à ce sujet.

Je tiens à remercier madame LEFÈBRE Isabelle, madame VÉRONIQUE Martin, Madame CHADUC Martiune, monsieur DESNOYERS DE MARBAIX Axel et monsieur ROSE Daniel. Sans leur contribution continue, beaucoup de travaux n'auraient pu être réalisées dans d'aussi bonnes conditions.

Je remercie aussi l'ensemble du personnel permanent de laboratoire LISE pour son accueil et sa sympathie.

J'adresse mes remerciements à madame ZIZZO Patricia chargée des relations internationales de Paris VI pour l'accueil très chaleureux.

Mille mercis à toi Nizar pour ta gentillesse, ta générosité. Merci aussi pour ton aide et pour les encouragements que tu m'as témoigné.

Je pense à Samar, Chabha et Hayette, à vous tous je dis merci pour avoir, par votre sympathie rendu agréable mon long séjour au laboratoire LISE.

De même, je remercie tous les doctorants et post-doctorants du laboratoire LISE : Kamel, Cyril, Dao, Jea Dong, Marina, Joe, Myriam, Peng, Nabila, Lynda, Hassiba, Mercedes, Roxana, AbdelKader, Zineb et Ahmed.

De manière plus personnelle, j'aimerais à présent remercier très vivement mes amies de l'USTO les plus chères : Zoulikha et Ismahane.

Enfin, je ne saurai terminer sans l'extrême gratitude et les remerciements les plus sincères à ma famille et à mes parents, qui m'ont permis de mener à bien ces études, pour leur soutien et leur présence.

L'expérience ne se trompe jamais,

ce sont nos jugements qui se trompent

Léonard de Vinci

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION GÉNÉRALE.....	2
----------------------------	---

CHAPITRE I : ÉLÉMENTS BIBLIOGRAPHIQUES

I- La corrosion du cuivre.....	6
I-1 Généralités.....	6
I-2 Diagramme de Pourbaix pour un système Cu/H ₂ O.....	6
I-3 Diagramme potentiel-pH pour un système Cu/H ₂ O/Cl ⁻	8
I-4 Propriétés semi-conductrices de l'oxyde.....	11
I-5 Mécanisme de dissolution du cuivre en milieu chlorure sous polarisation anodique...11	11
I-6 Nature des espèces en solution chlorure neutre.....	18
I-7 Réactions cathodiques de cuivre en milieu chlorure.....	18
I-8 Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	19
I-9 Corrosion du cuivre en milieu sulfate	20
2- Les inhibiteurs de corrosion.....	20
2-1 Définition et classification des inhibiteurs de corrosion.....	20
2-2 Inhibiteurs de corrosion du cuivre en milieu chlorure neutre.....	23
2-2-1 Les azoles.....	23
A- Benzotriazole (BTA).....	24
B- Dérivés de BTA.....	35
C- Triazoles et tétrazoles.....	37
D- Thiazoles et thiadiazoles.....	39
E-Imidazoles et benzimidazoles.....	40
F- Pyrazoles.....	41
G- Benzoxazoles.....	42
2-3 Étude de l'inhibition de corrosion du cuivre en milieu Na ₂ SO ₄ 0,5 M.....	43
A- Benzotriazole et ses dérivés.....	43
B- Triazoles et tétrazoles.....	45
C- Thiazoles.....	45
D- Autres inhibiteurs de corrosion.....	45

CHAPITRE II : CONDITIONS ET TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

1-1- Matériau.....	49
--------------------	----

1-2- Cellule et montage.....	50
1-3- Électrode tournante.....	51
1-4- Électrolytes.....	52
1-5- Inhibiteur.....	53
2- Techniques expérimentales.....	58
2-1-1 Techniques stationnaires.....	58
6-1 Mesure du potentiel de corrosion.....	54
2-1-2 Voltampérométrie.....	59
2-1-3 Loi de Tafel.....	59
2-1-4 Mesure de la résistance de polarisation par le tracé $I = f(E)$ au voisinage du potentiel de corrosion.....	62
2-1-5 Équation de Stern-Geary.....	63
2-2 Techniques transitoires.....	64
2-2-1 Méthode impulsionnelle : La chronoampérométrie.....	64
2-2-2 La méthode par modulation : La spectroscopie d'impédance électrochimique.....	64
2-3 Méthodes d'analyse de surface.....	67
2-3-1 Microscope électronique à balayage (MEB).....	68
2-3-2 Spectrométrie en dispersion d'énergie (EDS).....	68
2-3-3 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS).....	68
2-3-4 Spectrométrie Raman.....	65

CHAPITRE III : ÉTUDE DE LA CORROSION DU CUIVRE EN MILIEU NaCl 3%

1- Introduction.....	72
2- Comportement du cuivre en milieu NaCl 3% aéré.....	72
2-1 Étude du potentiel de corrosion (E_{corr}).....	72
2-2 Étude à temps d'immersions longs.....	73
2-3 Courbe courant-potentiel.....	77
2-3-1 Polarisation anodique.....	77
2-3-2 Polarisation cathodique	78
2-4 Influence de la vitesse de rotation sur la réduction de l'oxygène.....	79
2-5 Croissance du film de Cu_2O à la surface du cuivre.....	82
2-6 Chronocoulométrie de la réduction de l'oxyde sur l'électrode de cuivre.....	83
2-7 Mesure de la résistance de polarisation	84
2-8 Courbes courant-temps.....	86

2-8-1 Polarisation anodique à 0,15 V/ECS.....	86
2-8-2 Polarisation anodique à 0,3 V/ECS	89
2-9 Spectroscopie d'impédance électrochimique au potentiel E_{corr}	91
2-10 Analyse du domaine HF du diagramme d'impédance.....	93
2-11 Influence de la vitesse de rotation.....	94
2-12 Influence du temps d'immersion sur les diagrammes d'impédance.....	95
2-11 Effet des potentiels sur les impédances électrochimiques.....	96
3- Étude de la corrosion du cuivre en milieu désaéré de NaCl 3%.....	101
3-1 Évolution du potentiel d'abandon en fonction du temps d'immersion.....	101
3-2 Courbes courant-potentiel.....	102
3-2-1 Courbe de polarisation anodique.....	102
3-2-2 Courbe de polarisation cathodique.....	103
3-3 Influence du temps d'immersion sur les courbes cathodiques.....	104
3-4 Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	105
3-5 Évolution des diagrammes d'impédance en fonction du temps.....	107
3-6 Influence de la vitesse de rotation sur la réduction de l'oxygène.....	108
3-7 Courbes chronoampérométriques.....	109
3-7-1 Polarisation anodique à 0,15 V/ECS.....	109
3-7-2 Polarisation anodique à 0,3 V/ECS.....	111

CHAPITRE IV : ÉTUDE DE LA CORROSION DU CUIVRE EN MILIEU Na_2SO_4

0,5 M AERE

1- Introduction.....	116
2- Potentiel de corrosion.....	116
3- Courbes de polarisation.....	117
3-1 Domaine anodique.....	117
3-2 Domaine cathodique.....	118
4- Courbes de Levich.....	120
5- Courbes de Koutecky-Levich.....	121
6- Calcul de la résistance de polarisation et de la densité de courant.....	122
7- Diagrammes d'impédance électrochimiques.....	119
8- Analyse du domaine HF du diagramme d'impédance électrochimique.....	125
9- Influence du temps d'immersion sur les diagrammes d'impédance.....	126
10- Conclusion.....	126

CHAPITRE V : ÉTUDE DE L'INHIBITION DE LA CORROSION DU CUIVRE EN MILIEU NaCl 3% aéré

1- Introduction.....	129
2- Évolution du potentiel de corrosion en fonction du temps d'immersion.....	129
3- Courbes de polarisation.....	130
3-1 Domaine anodique.....	130
3-2 Domaine cathodique.....	131
3-3 Courbes de polarisation cathodique après immersion 15 h.....	133
4- Spectroscopie d'impédance électrochimique	134
5- Effet du temps d'immersion sur les diagrammes d'impédances.....	139
6- Caractérisation ex-situ de l'électrode après une immersion d'une semaine.....	139
6-1 Microscopie électronique à balayage et analyse EDS.....	139
6-2 Spectroscopie Raman.....	141
6-3 Analyse XPS.....	143
7- Mécanisme de formation du film inhibiteur.....	147
8- Effet de la surtension anodique sur l'inhibition de la corrosion.....	147
8-1 Polarisation anodique à 0,15 V/ECS.....	148
8-2 Polarisation anodique à 0,3 V/ECS.....	151
9- Effet du pH sur le comportement de corrosion du cuivre.....	153
9-1 Influence du pH sur l'évolution de potentiel de corrosion.....	153
9-2 Influence du pH sur les courbes potentiodynamiques.....	154
9-3 Courbe de polarisation anodique à pH=1.....	127
10- Effet synergique de KI.....	157
10-1-1 Évolution du potentiel de corrosion en fonction du temps d'immersion.....	157
10-1-2 Courbes de polarisation.....	158
10-1-3 Évolution du potentiel de corrosion.....	158
10-1-4 Courbes chronoampérométriques.....	161
10-1-5 Influence de la vitesse de rotation sur la réduction de l'oxygène.....	165
10-1-6 Spectroscopie d'impédance électrochimique à circuit ouvert.....	166
10-1-7 Effet de la vitesse de rotation.....	168
10-1-8 Effet des surtensions cathodique et anodique sur les impédances.....	169
10-1-9 Courbes chronoampérométriques.....	172
10-2 Effet de synergie entre le BAMTB et le KI.....	161
10-2-1 Effet de la concentration en KI sur les diagrammes d'impédance.....	177

10-2-2 Évolution du tems d'immersion.....	178
10-2-3 Courbes potentiodynamique.....	179
10-2-4 Diagrammes d'impédance électrochimiques au potentiel de circuit ouvert.....	177
10-2-5 Influence du temps d'immersion sur les diagrammes d'impédance.....	183
10-2-6 Caractérisation du film inhibiteur après une semaine d'immersion.....	183
10-2-7 Courbes chronoampérométriques.....	185
11- Etude de l'inhibition de la corrosion du cuivre sur une surface décapée.....	187

CHAPITRE VI : ÉTUDE DE L'INHIBITION DE LA CORROSION DU CUIVRE EN MILIEU Na_2SO_4 0,5 M

1- Évolution du potentiel de corrosion en fonction du temps d'immersion.....	195
2- Courbes potentiodynamiques.....	195
2-1 Domaine anodique.....	195
2-2 Domaine cathodique.....	196
3- Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	198
4- Analyse du domaine HF du diagramme d'impédance.....	200
5- Influence du temps d'immersion sur l'inhibition de corrosion.....	200
6- Effet des ions iodures sur la corrosion du cuivre.....	201
7- Effet des ions iodures sur l'inhibition de corrosion.....	203
8- Évolution des diagrammes d'impédance avec le temps d'immersion.....	205
9- Analyse du domaine HF du diagramme d'impédance.....	206
10- Essais d'immersion de longue durée dans le milieu corrosif seul.....	207
11- Étude de l'inhibition de la corrosion du cuivre sur une surface décapée.....	208
12- Étude de la performance du film inhibiteur.....	209
12- Conclusion.....	212
CONCLUSION GÉNÉRALE.....	214
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....	218
ANNEXES.....	233

Introduction générale

La corrosion constitue un enjeu économique, environnemental et sécuritaire important et affecte de nombreuses structures, particulièrement les matériaux métalliques. C'est l'une des principales causes de l'altération et de la destruction de la plupart des installations et des équipements. Les phénomènes de corrosion dépendent d'un grand nombre de facteurs qui interviennent non pas individuellement, mais en relation plus ou moins complexes les uns avec les autres : la nature et la structure du matériau, les traitements de surface (mécaniques, chimiques, électrochimiques...), l'environnement et ses caractéristiques chimiques, la température, les microorganismes, le régime hydrodynamique auquel est soumis le matériau, les contraintes qui lui sont imposées... Le milieu agressif constitue un environnement particulièrement favorable à la détérioration des matériaux métalliques. Des facteurs inhérents au milieu peuvent influencer sur leur déroulement et peuvent également être une source de variations importantes des cinétiques de corrosion : forte teneur en ions (chlorure, sulfate, nitrate, ammonium, carbonate...), oxygène dissous, pH, aération, conditions hydrodynamiques. Le cuivre est souvent utilisé pour leur propriété de résistance à la corrosion. Cependant, ce métal n'est pas totalement immunisé contre la corrosion et des dégradations par piqûres sont fréquemment observées. Les endommagements de nombreuses installations causés par la corrosion, la mise hors service de certaines d'entre elles et leur coût de fonctionnement ainsi que la pollution des eaux si le matériau est utilisé dans les canalisations justifient les efforts déployés pour la prévention et la lutte contre la détérioration des matériaux métalliques. En effet, les problèmes de corrosion sont de mieux en mieux pris en compte et maîtrisés. Les articles et les ouvrages publiés, évoquant ce sujet, témoignent d'un grand développement technologique et scientifique en matière d'inhibition. Notre travail s'inscrit dans cette problématique.

Une des méthodes de protection est l'utilisation des inhibiteurs organiques. L'originalité de cette méthode provient du fait que le traitement anti-corrosion ne se fait pas sur le métal lui-même mais par l'intermédiaire du milieu corrosif. Un des inhibiteurs les plus utilisés est le benzotriazole (BTA). Il est en particulier employé contre la corrosion du cuivre et ses alliages et s'est avéré efficace. D'autre part, il est maintenant bien connu que les composés organiques contenant des liaisons insaturées et/ou des atomes polaires comme O, N, P et S sont souvent de bons inhibiteurs de la corrosion du cuivre et leur mode d'action a fait l'objet de plusieurs travaux dont l'intérêt ne cesse de croître et de préoccuper les chercheurs. Ainsi, nous avons synthétisé une nouvelle molécule inhibitrice, le bis-(4-amino-5-mercapto-1,2,4-triazol-3-yl)-butane (BAMTB). Cette molécule possède quatre centres actifs (deux groupements amine NH_2 et deux groupements mercapto SH) susceptibles d'échanger

des électrons avec le cuivre. Le BAMTB acquiert un caractère d'inhibiteur mixte grâce à la forte densité électronique autour de l'atome du soufre. Cette densité électronique est stabilisée par la substitution des deux 1,2,4-triazoles par deux groupements amine. Toutefois, il ne faut pas négliger la possibilité d'interaction entre les électrons π des deux noyaux aromatique et les orbitales d du cuivre, qui devrait apporter un effet bénéfique supplémentaire. En effet, cette molécule est stable à haute température et a une masse moléculaire assez grande, ce qui laisse espérer un recouvrement plus important de la surface métallique en formant un film protecteur très adhérent limitant tout contact entre le cuivre et l'électrolyte. Si la capacité inhibitrice de corrosion de certains mercapto triazole a été mise en évidence, mis à part notre étude [1], aucun travail n'a été mené avec le BAMTB.

Le présent travail consiste à évaluer, par des mesures électrochimiques, l'efficacité inhibitrice de BAMTB vis-à-vis de la corrosion du cuivre en milieu NaCl 3% et Na₂SO₄ 0,5 M et d'examiner l'influence de ce composé sur la réaction de dissolution du cuivre et celle de réduction de l'oxygène.

L'originalité de l'étude réside sur deux aspects :

- 1- La synthèse d'une nouvelle molécule inhibitrice de corrosion du cuivre en milieux NaCl 3% et Na₂SO₄ 0,5 M.
- 2- L'étude du comportement de corrosion du cuivre dans NaCl 3% aéré et Na₂SO₄ 0,5 M en présence de KI ainsi que l'étude de son effet synergique.

Nous avons structuré ce travail en six chapitres :

Le premier est consacré à une présentation générale relative aux inhibiteurs de corrosion et plus particulièrement à une analyse bibliographique sur les inhibiteurs spécifiques au cuivre, soulignant ainsi, les rôles essentiels joués respectivement, dans l'inhibition par le benzotriazole et les dérivés azoles. Ce chapitre est précédé par une étude fondamentale sur les principaux processus de la corrosion du cuivre en milieux chlorure et sulfate neutres afin de mieux comprendre les mécanismes de corrosion de ce matériau.

Le deuxième chapitre présente les conditions expérimentales de l'étude ainsi que les techniques électrochimiques et les méthodes de caractérisation de surface mises en œuvre. Il porte aussi sur l'élaboration et la caractérisation de l'inhibiteur.

Les résultats expérimentaux sont regroupés dans les quatre chapitres suivants.

Les troisième et quatrième chapitres portent sur l'étude du comportement électrochimique du cuivre en milieux aéré et désaéré de chlorure de sodium 3% et une solution aéré de sulfate de sodium 0,5 M. Ces données vont nous servir de base pour notre étude sur les mécanismes de l'inhibition de corrosion dans ces deux milieux.

Le cinquième chapitre concerne l'étude du pouvoir protecteur de BAMTB à la corrosion du cuivre en milieu NaCl 3% aéré. Des photos MEB ont été prises dans différents domaines de potentiels et à différents temps d'immersion afin de caractériser l'état de surface de l'électrode du cuivre. Afin d'accéder à la composition du film déposé, l'étude a été complétée par une caractérisation de la surface par spectrométrie en dispersion d'énergie (EDS), spectroscopie Raman et spectroscopie de photoélectrons X (XPS). Le mécanisme de l'inhibition de corrosion sera élucidé par le biais d'analyses et de caractérisations de la surface de l'électrode du cuivre. Ainsi, des essais électrochimiques ont permis de déterminer l'influence du pH sur l'efficacité de BAMTB. Le comportement du cuivre en présence de KI à différentes concentrations ainsi que son effet synergique ont été également étudiés. Ces résultats ont ensuite été complétés par des essais effectués sur une électrode de cuivre traitée chimiquement par l'acide nitrique concentré. Quelques comparaisons avec l'effet du benzotriazole (BTA), dans les mêmes conditions, seront présentées.

Enfin, le dernier chapitre est consacré à l'étude de l'effet du BAMTB sur la corrosion du cuivre en milieu Na_2SO_4 0,5 M aéré. Les méthodes électrochimiques (évolution du potentiel libre, tracé des courbes de polarisation, mesures de la résistance de polarisation R_p et la spectroscopie d'impédance électrochimique) ont été utilisées. Ce chapitre abordera aussi l'effet synergique de KI sur l'inhibition de corrosion du cuivre en milieu Na_2SO_4 0,5 M en présence de BAMTB. L'effet protecteur du BAMTB sur une électrode de cuivre décapée a été également étudié. Les techniques d'analyse de surface par spectroscopie Raman, spectrométrie en dispersion d'énergie et les observations par microscope électronique à balayage ont été utilisées pour caractériser la nature du film inhibiteur formé à la surface du cuivre.

La conclusion générale rassemble les résultats les plus significatifs de ce travail et propose quelques perspectives à la lumière des résultats obtenus.

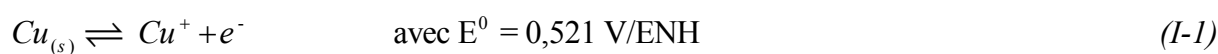
Éléments bibliographiques

1- La corrosion du cuivre

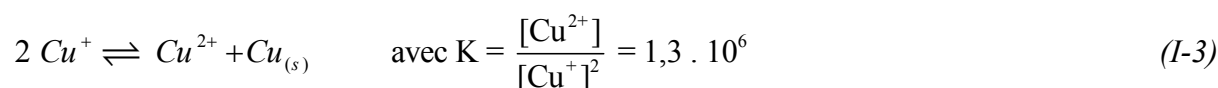
1-1 Généralités

Le cuivre est un métal de transition de numéro atomique 29, de configuration électronique à l'état fondamental $[\text{Ar}] 3d^{10}4s^1$ et de masse molaire $63,546 \text{ g.mol}^{-1}$. Le cuivre existe sous trois degrés d'oxydation : 0, +1 et +2. C'est l'un des métaux les plus anciennement connus et utilisé par l'homme. Sa malléabilité, la fiabilité des contacts qu'il permet ainsi que sa bonne conductivité électrique et thermique sont les raisons essentielles de l'emploi généralisé de cuivre dans l'industrie électrique et chimique.

Le cuivre en solution aqueuse est en équilibre avec les espèces Cu^+ (degré d'oxydation + I) et Cu^{2+} (degré d'oxydation +II) selon les équilibres suivants :



Les potentiels standards indiquent que Cu^+ est instable et se dismute selon la réaction suivante :



D'après la valeur de la constante d'équilibre K , l'ion Cu^+ est majoritaire aux faibles concentrations (jusqu'à $[\text{Cu}^+] \approx 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$). Aux concentrations plus importantes, l'ion Cu^{2+} est prépondérant.

Ainsi, les seules espèces stables sont Cu^{2+} et Cu métal auxquelles correspond l'équilibre rédox :



Les domaines d'existence de ces différents composés peuvent être déterminés à partir des diagrammes potentiel-pH qui sont d'excellents guides pour connaître les domaines d'existence thermodynamiques des espèces chimiques.

1-2 Diagramme de Pourbaix pour un système Cu/H₂O

Le cuivre est certes moins noble que l'or et le platine du point de vue des potentiels rédox, mais le diagramme d'équilibre potentiel-pH établi par Pourbaix [2] pour le système Cu/H₂O (Figure I-1) montre l'existence de domaines d'immunité et de passivation compris dans le domaine de stabilité de l'eau.

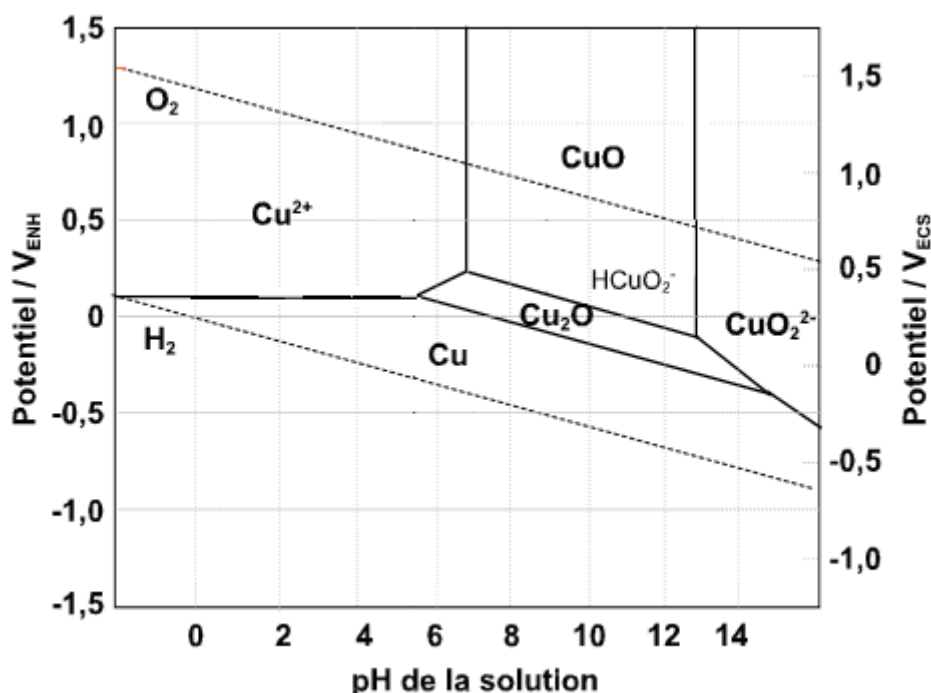


Figure I-1 : Diagramme de Pourbaix du système Cu/H₂O, à 25 °C et pour des concentrations de 10⁻⁶ mol.L⁻¹.

Cependant, sa vitesse de corrosion n'est pas nulle dans la plupart des milieux aqueux à cause de la présence d'oxygène. En effet, on voit sur la figure I-1 que l'oxygène dissous peut oxyder le cuivre. Les réactions suivantes auront lieu :



La réaction globale sera alors la formation de l'hydroxyde cuivreux en première étape :



Suivie d'une étape de déshydratation pour former la cuprite Cu₂O.



C'est la présence d'oxygène dissous qui augmente suffisamment le pouvoir oxydant de l'eau et favorise donc la corrosion. En effet, le potentiel d'oxydoréduction du couple O₂/H₂O est plus positif que celui du couple Cu/Cu⁺. Donc, les réactions suivantes auront lieu :



Le diagramme potentiel-pH montre que le film d'oxyde passif est stable en solution aqueuse dans le domaine de pH compris entre 6 et 14, pour lequel le cuivre est protégé contre la corrosion. À pH < 5, le diagramme potentiel-pH indique l'absence de composés insolubles et

donc l'absence de films protecteurs. Les concentrations des ions Cu^+ et Cu^{2+} dans des solutions aqueuses sont exprimées en fonction du pH [3] :

$$\text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons 2\text{Cu}^+ + \text{H}_2\text{O} \quad \log[\text{Cu}^+] = -0,84 - \text{pH} \quad (I-11)$$

$$\text{CuO} + 2\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \quad \log[\text{Cu}^{2+}] = 9,21 - 2\text{pH} \quad (I-12)$$

Le cuivre est alors mis à nu et devient sensible à la corrosion.

Les différentes études déjà réalisées sur la corrosion du cuivre en milieu neutre montrent que celle-ci conduit essentiellement à la formation d'ions cuivriques Cu^{2+} en solution, et de deux oxydes Cu_2O et CuO . Les couches passivantes en milieux neutre et alcalin sont constituées soit d'une couche simple d'oxyde de cuivre(I), soit d'une couche duplexe d'oxyde cuivreux et d'oxyde cuivrique plus ou moins hydraté [4-6], ce deuxième oxyde ne se forme que sur une couche de Cu_2O d'épaisseur suffisante.

En vue d'une utilisation du cuivre en milieu marin, nous nous sommes intéressés au système ternaire $\text{Cu}/\text{H}_2\text{O}/\text{Cl}^-$.

1-3 Diagramme potentiel/pH pour un système $\text{Cu}/\text{H}_2\text{O}/\text{Cl}^-$

La présence de certaines espèces dans le milieu peut modifier le comportement du cuivre à la corrosion. Les ions chlorures favorisent la destruction du film passif et rendent possible la corrosion du cuivre même à des pH basiques.

En milieu chlorure, le diagramme E-pH a été tracé par Bianchi [6] (figure I-2).

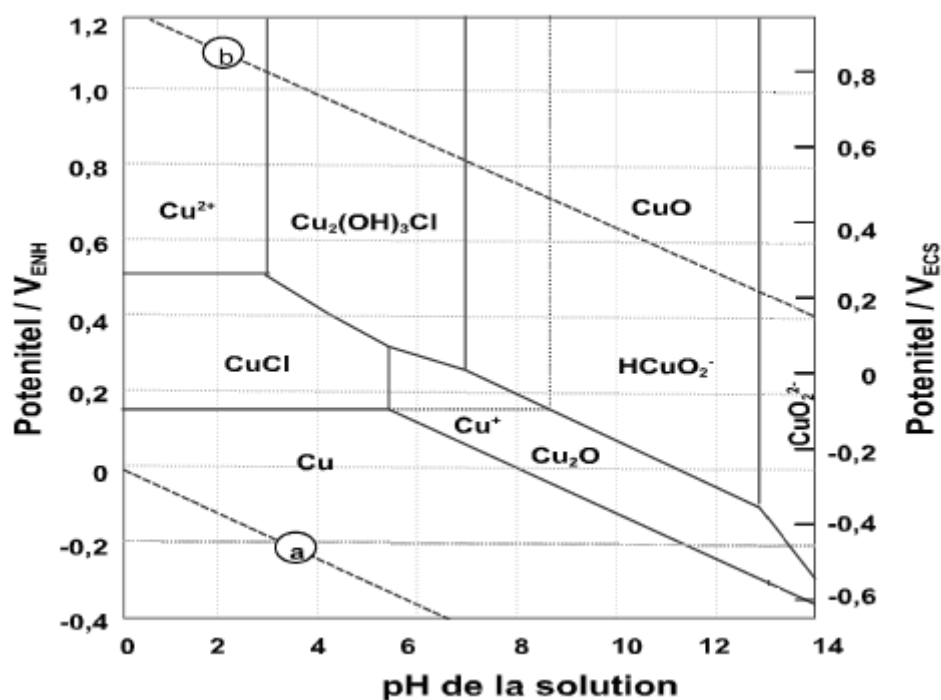


Figure I-2 : Diagramme E-pH du système Cu/H₂O/Cl⁻ à T = 25 °C et pour des concentrations de 10⁻⁴ mol.L⁻¹. Les lignes a et b indiquent le domaine de stabilité de l'eau.

Les espèces thermodynamiquement stables à l'interface cuivre/solution chlorure sont le chlorure de cuivre CuCl, l'oxyde de cuivre(I) Cu₂O, l'hydroxyde de cuivre Cu(OH)₂, l'oxyde de cuivre(II) CuO, l'atacamite Cu₂(OH)₃Cl ou la malachite CuCO₃.Cu(OH)₂ [7-9]. La figure I-3 présente les produits de corrosion déposés sur le cuivre en milieu marin.

Eau de mer
Atacamite (Cu ₂ (OH) ₃ Cl) ou malachite (CuCO ₃ .Cu(OH) ₂)
Hydroxyde de cuivre Cu(OH) ₂ ou (CuOH)
Oxyde de cuivre (Cu ₂ O)
Chlorure de cuivre (CuCl)
Electrode de cuivre

Figure I-3 : Stratification générale des espèces déposées sur une électrode de cuivre en milieu marin [8,9].

En présence d'ions chlorure, on observe trois composés partiellement protecteurs : Cu₂O_(s), CuO_(s) et l'atacamite Cu₂(OH)₃Cl_(s). Ces trois espèces plus ou moins hydratées entrent dans la composition des produits de corrosion observés expérimentalement au

potentiel de circuit ouvert [6]. La présence d'ions chlorure stabilise l'espèce soluble Cu^+ , le film formé à la surface du cuivre étant essentiellement constitué d'oxyde de cuivre(I) Cu_2O . Celui-ci se développe jusqu'à une certaine épaisseur dépendant de différents facteurs (quantité d'oxygène dissous, pH, température, temps d'immersion...). Par dosage électrochimique, Deslouis et coll. [10] ont trouvé des valeurs de $8,5 \text{ mC.cm}^{-2}$ et 158 mC.cm^{-2} après 3 et 88 heures d'immersion dans NaCl 3% pour une vitesse de rotation de 300 tpm. Au dessus de ce film se développe ensuite un film d'oxyde de cuivre(II) CuO et la dissolution sous forme Cu^{2+} est alors accélérée. Il existe en fait des équilibres entre les trois états d'oxydation du cuivre, et l'observation de la croissance du film de cuivre (I) sous le film de cuivre (II), provenant de l'oxydation de $\text{Cu}_{(s)}$ ou de la réduction de CuO , rend l'étude des phénomènes assez complexe [11,12]. D'autre part, la formation de CuCl_2 soluble déstabilise le développement des oxydes et provoque la corrosion par pique de cuivre [13,14]. D'autres complexes hydroxylés peuvent également exister dans ce milieu : $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$, $\text{Cu}_2(\text{OH})_3^-$ et $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$. La formation de ces complexes solubles empêche la précipitation de films d'oxydes protecteurs et entraîne une corrosion accélérée de cuivre. Globalement, le film de Cu_2O ne se trouve donc presque jamais dans les conditions où il peut assurer une protection, puisque dès qu'il commence à se transformer en CuO , son épaisseur diminue et l'oxydation directe du cuivre est de nouveau possible [15-27]. À titre d'exemple, la figure I-4 présente une conduite d'eau en cuivre recouverte de produits de corrosion.



Figure I-4 : Produits de corrosion du cuivre.

L'approche thermodynamique bien qu'importante reste insuffisante pour une interprétation des processus de corrosion. En effet cette approche ne tient pas compte des étapes réactionnelles intermédiaires de la formation des espèces intermédiaires stables et/ou instables, des phénomènes d'adsorption/désorption, du rôle de la morphologie des produits de corrosion ou encore des modifications locales de pH.

I-4 Propriétés semi-conductrices de l'oxyde

Des études de photoélectrochimie d'une électrode de cuivre en milieu NaCl 3% ont montré que la couche de Cu_2O est une couche duplexe : une couche interne semi-conductrice de type n formée à partir de l'interface métal-oxyde, et une couche externe semi-conductrice de type p à caractère plus poreux et formée par précipitation à partir du CuCl_2 de la solution. Les analyses de photoélectrons X (XPS) ont montré l'existence d'un gradient de concentration de cuivre(II) de l'intérieur à l'extérieur du film, gradient lié aux propriétés semi-conductrices de l'oxyde [28,29].

I-5 Mécanisme de dissolution du cuivre en milieu chlorure sous polarisation anodique

La dissolution du cuivre sous polarisation anodique en milieu chlorure a été largement étudiée. Trois mécanismes ont été proposés et sont utilisés aussi bien en milieux acide que neutre. En effet, il a été montré que les mécanismes de la dissolution ne dépendent pas du pH [15,30-37].

Le premier modèle de la dissolution de cuivre a été développé, en 1973, par Bacarella et Griess [30]. Ils ont montré que la dissolution du cuivre n'est pas contrôlée par l'activation mais déterminée par la vitesse de diffusion de CuCl_2^- soluble selon le mécanisme suivant :



Les indices i et s représentent respectivement les concentrations à l'interface cuivre-solution et en solution. L'étape déterminante (I-14) est contrôlée par la diffusion de CuCl_2^- de l'interface vers la solution.

Quel que soit le système, la diffusion obéit aux lois de Fick. La première équation de Fick permet de calculer le flux de matière à la surface de l'électrode et à une distance x de celle-ci :

$$\Phi = -D \text{grad}(c) = -D \frac{\delta C(x)}{\delta x} \quad (\text{I-15})$$

avec :

Φ : flux de l'espèce électroactive ($\text{mol.L}^{-2}.\text{s}^{-1}$),

D : coefficient de diffusion de l'espèce électroactive ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$),

C : concentration de l'espèce active en solution (mol.L^{-1}).

À l'interface électrode/électrolyte la conversion ox/red s'accompagne d'un courant de conduction électrique

$$-D_{ox} \left(\frac{\delta C_{ox}}{\delta x} \right)_{x=0} = D_{red} \left(\frac{\delta C_{red}}{\delta x} \right)_{x=0} = \frac{j}{nF} \quad (I-16)$$

L'étape (I-13) est en équilibre. L'équation de Nernst pour celle-ci est :

$$E = E^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[CuCl_2^-]_i}{[Cl^-]^2} \quad (I-17)$$

$$\Rightarrow [CuCl_2^-]_i = [Cl^-]^2 \exp \frac{F(E - E^0)}{RT} \quad (I-18)$$

À l'équilibre, l'équation de diffusion de Fick à travers une couche de Nernst pour $CuCl_2^-$ est :

$$\frac{i}{F} = \frac{D}{\delta} [CuCl_2^-] \quad (I-19)$$

En appliquant la première loi de Fick et en considérant l'approximation d'un gradient de concentration linéaire dans la couche de diffusion (Nernst), Bacarella et Griess [30] obtiennent :

$$i_{diff} = \frac{nFD_{CuCl_2^-} [CuCl_2^-]_i - [CuCl_2^-]_s}{\delta} \quad (I-20)$$

Avec une valeur limite obtenue en posant $[CuCl_2^-]_s = 0$

$$i_{diff} = \frac{nFD_{CuCl_2^-} [CuCl_2^-]_i}{\delta} \quad (I-21)$$

$$\Rightarrow i = \frac{nFD_{CuCl_2^-} [Cl^-]^2}{\delta} \exp \frac{F(E - E^0)}{RT} \quad (I-22)$$

Où :

n : nombre d'électrons échangés au cours de la réaction = 1,

$D_{CuCl_2^-}$: coefficient de diffusion de $CuCl_2^-$ en $cm^2.s^{-1}$,

δ : épaisseur de la couche de diffusion en cm.

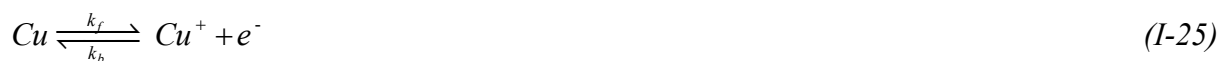
Tribollet et Newman [34] considèrent toujours le même mécanisme de dissolution en une seule étape mais ils écrivent l'équation générale de la cinétique différemment.

$$i = Fk_f [Cl^-]^2 \exp \left(\frac{\alpha F(E - E^0)}{RT} \right) - k_b [CuCl_2^-] \exp \left(\frac{-(1 - \alpha) F(E - E^0)}{RT} \right) \quad (I-23)$$

En combinant cette équation avec la relation (I-21), ces auteurs obtiennent :

$$i = \frac{Fk_f [Cl^-]^2 \exp\left(\frac{\alpha F (E - E^0)}{RT}\right)}{1 + \left(\frac{\delta_N}{D_{CuCl_2}}\right) k_b \exp\left(\frac{-(1-\alpha) F (E - E^0)}{RT}\right)} \quad (I-24)$$

Certains auteurs [38-44] considèrent que le cuivre se dissout d'abord en cuivre monovalent et les ions ainsi formés réagissent avec les ions chlorure pour donner le $CuCl_2^-$:



$$\text{Avec } K = \frac{[CuCl_2^-]}{[Cu^+][Cl^-]^2} = 6,96 \cdot 10^4 \quad (I-27)$$

En appliquant la 1^{ère} loi de Fick (I-21), la réaction (I-25) et la relation (I-27) de la constante d'équilibre, Smyrl [43] a obtenu l'expression du courant suivante :

$$i = \frac{Fk_a \exp\left(\frac{\alpha_a F (E - E^0)}{RT}\right)}{1 + \left(\frac{k_c \delta_N}{k_a [Cl^-]^2 D_{CuCl_2}}\right) \exp\left(\frac{-\alpha_c F (E - E^0)}{RT}\right)} \quad (I-28)$$

Benedetti et coll. [45] ont étudié le comportement de corrosion du cuivre en milieu NaCl 0,5 M par voltammétrie cyclique et spectroscopie d'impédance électrochimique. Ils ont proposé le mécanisme suivant :



Cependant, la plupart des auteurs [10, 46-54] sont d'accord sur un mécanisme à deux étapes en considérant l'adsorption de CuCl insoluble à la surface puis la diffusion de $CuCl_2^-$ en solution selon les réactions suivantes :



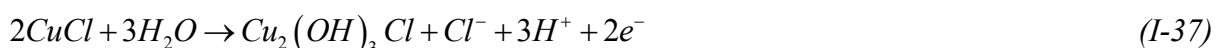
La première réaction est considérée rapide et à l'équilibre,

$$k_f [Cl^-] \exp\left(\frac{F(E - E^0)}{RT}\right) = k_b [CuCl] \quad (I-33)$$

En utilisant la relation (I-21) et en écrivant l'équilibre réactionnel pour la réaction (I-31), Moreau et coll. [49] ainsi que Lee et Nobe [51] obtiennent pour le courant global la relation suivante :

$$i = \frac{\left(\frac{k_{f1}k_{f2}}{k_{b1}}\right) [Cl^-]^2 \exp\left(\frac{F(E - E^0)}{RT}\right)}{1 + \left(\frac{\delta_N}{D_{CuCl_2}}\right) k_{b2}} \quad (I-34)$$

D'après Moreau et coll. [49], les courbes anodiques non stationnaires obtenues en milieu acide chloruré montrent trois domaines (figure I-5). Ils estiment que la première zone (AB) correspond au système oxydo-réduction Cu-CuCl₂. Ils montrent que la diffusion des ions CuCl₂ gouverne la cinétique de ce système. Dans la seconde région de la courbe (BC), Moreau et coll. déterminent, par diffraction des RX, le produit de corrosion correspondant. Il s'agit de CuCl. Ce composé est formé en quantité suffisante pour se déposer en partie à la surface de l'électrode. La portion non recouverte contribue toujours à former le CuCl₂. Pour la troisième partie (CD), l'analyse par diffraction des RX permet d'identifier à la surface les composés CuCl et Cu₂(OH)₃Cl. Moreau et coll. supposent donc que CuCl peut évoluer selon ces trois réactions :



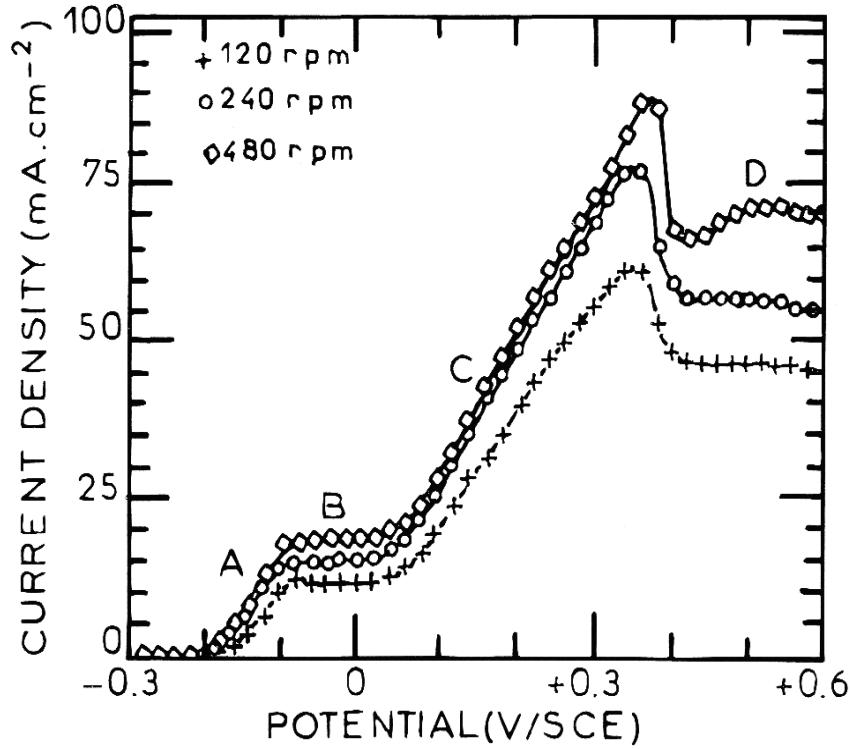


Figure I-5 : Courbes de polarisation anodiques d'une électrode de cuivre en milieu HCl 1M [49,54].

Deslouis et coll. [10,52] sont en accord avec Moreau et coll. [49] ainsi que Lee et Nobe [51] et ils proposent les hypothèses suivantes :

- La première réaction n'est pas à l'état stationnaire,
- Au dessous du plateau, c'est-à-dire au voisinage du potentiel de corrosion, on a un faible recouvrement de la surface (θ) par CuCl insoluble,
- Pour différentes vitesses de rotation, le transport de masse est limité par les espèces CuCl_2^- .

En se basant sur ces trois hypothèses, ils ont donné l'expression suivante du courant :

$$i = F \left\{ k_{f1} [\text{Cl}^-] \exp\left(\frac{\alpha F (\Delta E)}{RT}\right) \right\} + \left\{ \frac{k_{b1} \exp\left(\frac{-F (\Delta E)}{RT}\right)}{k_{f1} k_{f2} [\text{Cl}^-]^2} \right\} + \left\{ \frac{k_{b1} k_{b2} \delta_N \exp\left(\frac{-F (\Delta E)}{RT}\right)}{k_{f1} k_{f2} [\text{Cl}^-]^2 D_{\text{CuCl}_2^-}} \right\} \quad (I-38)$$

Cette équation montre que le courant dépend de la concentration en chlorure, du potentiel et de la vitesse de rotation de l'électrode.

Cependant, Crousier et coll. [55] ont montré par voltammétrie cyclique que la première étape est la formation du complexe insoluble CuCl_2^- suivie par la précipitation de CuCl ; ce film

formé est poreux. Durant la polarisation anodique il y a un équilibre entre le CuCl et le CuCl_2^- . L'analyse XPS a montré que le CuCl est la seule espèce solide formée anodiquement.

À partir de l'expression du courant suivante :

$$i = \frac{F[Cl^-]_{\infty}}{\frac{2\delta_{Cl^-}}{D_{Cl^-}} + \frac{K_{b2}}{K_f^2} \frac{\delta_{CuCl_2^-}}{D_{CuCl_2^-}}} \quad (I-39)$$

Barcia et coll. [56] ont déterminé l'épaisseur de la couche de sel CuCl :

$$\lambda = D_f \frac{K_{b2}}{K_f^2} \frac{\delta_{CuCl_2^-}}{D_{CuCl_2^-}} \quad (I-40)$$

On voit ainsi que la relation $i = f(E)$ peut être légèrement différente suivant les hypothèses de mécanismes de dissolution envisagées. Cependant, les auteurs sont d'accord que le transport de masse est dû uniquement au CuCl_2^- , mais les résultats expérimentaux obtenus diffèrent par les valeurs des pentes des courbes $\log(i) = f(E)$. Le tableau I-1 regroupe les valeurs des pentes apparentes de Tafel obtenus pour différents modèles de dissolution de cuivre.

Tableau I-1 : Pentes de Tafel obtenus par différents auteurs

Auteurs	Pente (mV.décade ⁻¹)
Tribollet et Newman [34], Eq. (I-24)	120
Smyrl [43], Eq. (I-28)	120
Moreau [49], Eq. (I-34)	60
Lee et Nobe [51], Eq. (I-34)	60

Dans un article très récent, Yuan et coll. [57] ont utilisé la microscopie holographique digitale pour étudier la dissolution du cuivre en milieu NaCl 0,5 M. En observant la surface d'une électrode de cuivre à différents potentiels.

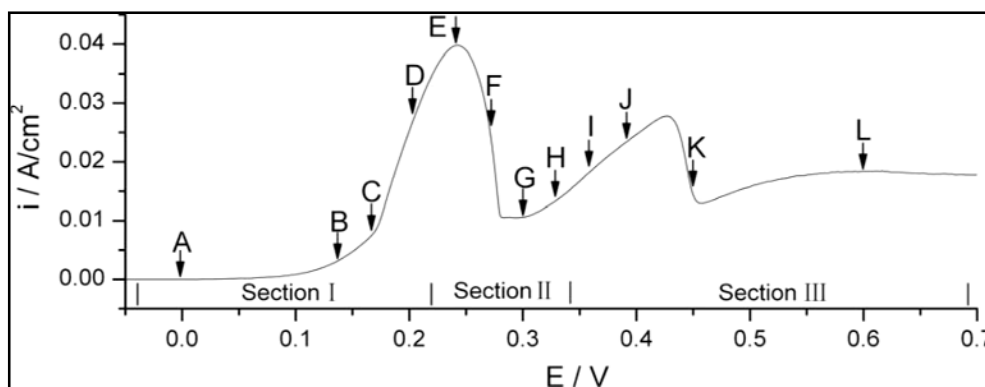


Figure I-6 : Courbe de polarisation d'une électrode statique de cuivre dans NaCl 0,5 M, $v = 10 \text{ mV/s}$ [57].

Ils montrent que le cuivre s'oxyde en cuivre(I) pour former le CuCl_2^- en solution et/ou le CuCl , selon le mécanisme suivant :

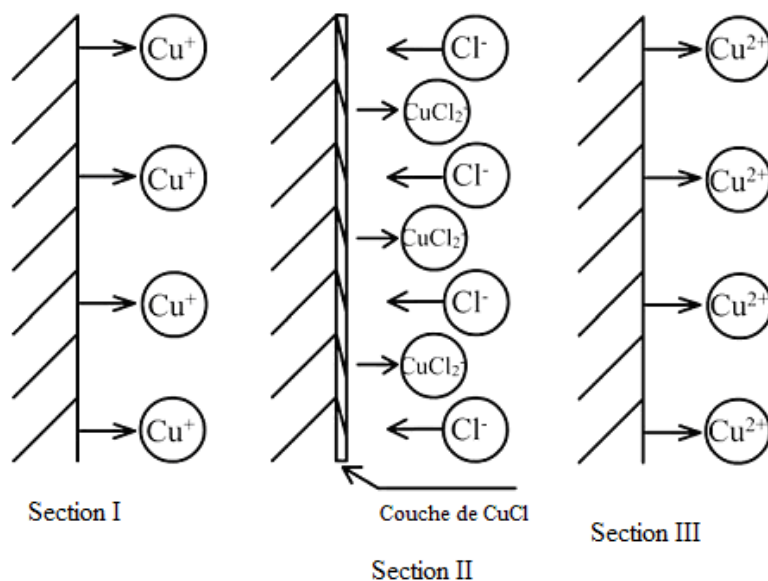


Figure I-7 : Schéma de l'interface électrode/électrolyte proposé par Yuan et al. [57].

Cependant, jusqu'à présent le mécanisme n'est pas été clarifié et reste l'objet de nombreuses études.

I-6 Nature des espèces en solution chlorure neutre

Lorsqu'on est en milieu chlorure neutre, on admet que le mécanisme global est le même qu'en milieu acide. Cependant, les ions CuCl_2^- subissent ensuite une hydrolyse [10,14,39] et précipitent pour former Cu_2O selon la réaction suivante :



La constante d'équilibre, K , pour cette réaction à 25 °C est :

$$K = \frac{[\text{Cl}^-]^4}{[\text{CuCl}_2^-]^2 [\text{OH}^-]^2} = 10^{20} \quad (\text{I-45})$$

Il faut noter aussi que le premier oxyde qui se forme à la surface du cuivre, en milieu chlorure neutre, est l'oxyde de cuivre(I) Cu_2O . En augmentant le temps d'immersion, d'autres types d'oxyde ou d'hydroxyde de cuivre apparaissent à savoir CuO , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ et Cu_2O_3 .

L'effet de la concentration en ions Cl^- sur la dissolution anodique du cuivre a été étudié par Braun et Nobe [41]. Ils ont montré que si la concentration des ions chlorures est $> 0,7 \text{ mol.L}^{-1}$ des complexes CuCl_3^{2-} et CuCl_4^{3-} se forment à partir de CuCl_2^- . Plus tard, Lee et Nobe [51] ont confirmé ces résultats en constatant que ces complexes peuvent être observés pour des concentrations $\geq 1 \text{ mol.L}^{-1}$, selon un mécanisme mettant en jeu les équilibres suivants :



Pour la première étape, la constante d'équilibre est :

$$K = \frac{[\text{CuCl}_2^-]}{[\text{Cu}^+][\text{Cl}^-]^2} = 10^5 \quad (\text{I-49})$$

El-Warraky et coll. [58] ont montré par spectroscopie de photoélectrons (XPS) que l'oxyde Cu_2O prédomine pour des concentrations en ions chlorure $\text{Cl}^- \leq 1 \text{ mmol.L}^{-1}$. À des concentrations en $\text{Cl}^- \geq 100 \text{ mmol.L}^{-1}$, CuCl est l'espèce qui prédomine.

1-7 Réactions cathodiques de cuivre en milieu chlorure

Très peu d'études [10,34,58-60] ont été réalisées dans la région cathodique. Les deux réactions à considérer sont la réduction de l'oxygène à un potentiel voisin de E_{corr} en milieu neutre et celle de protons, en milieu acide dans un domaine plus négatif de potentiel.



Les auteurs trouvent souvent une pente comprise entre -110 et -120 mV/décade.

I-8 Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les diagrammes d'impédance électrochimiques d'une électrode de cuivre dans une solution NaCl 3% après 1 heure d'immersion au potentiel de circuit ouvert présentent deux boucles capacitives. Aux hautes fréquences une boucle de transfert de charge attribuée à la formation de CuCl sur la surface de cuivre et aux basses fréquences, une boucle de diffusion-convection liée à la réaction anodique de dissolution du cuivre et attribuée au transport de $CuCl_2$ vers l'électrolyte [61]. Ce transport se fait au travers une couche de Cu_2O superficielle à caractère poreux. Deslouis et coll. [61] trouvent une boucle unique après 16 heures d'immersion d'une électrode de cuivre dans NaCl 3%, qu'ils attribuent à un contrôle mixte activation-diffusion.

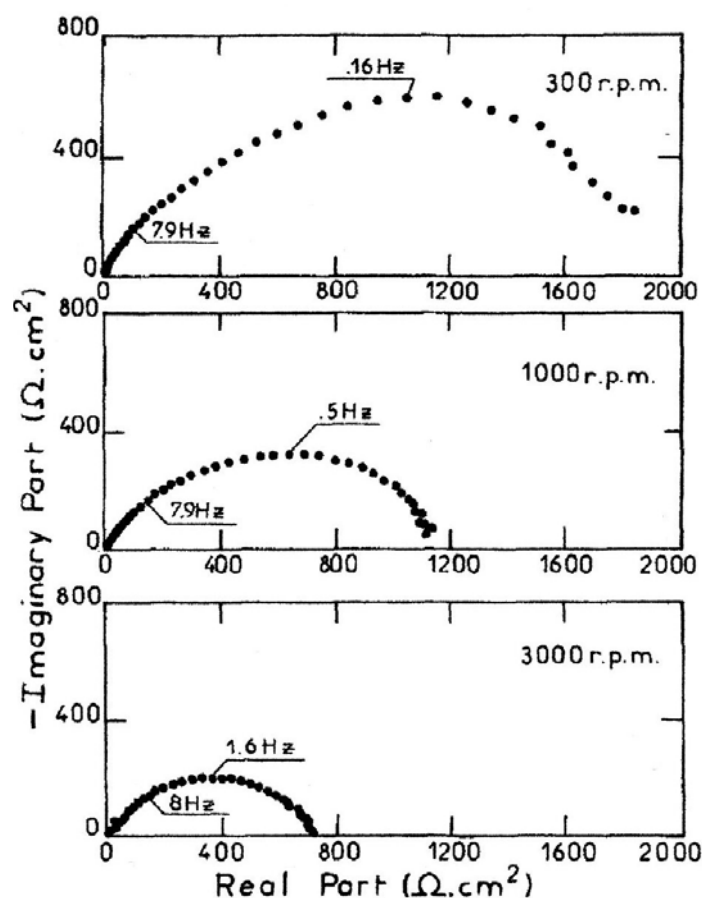


Figure I-8 : Diagrammes d'impédance en représentation de Nyquist d'une électrode de cuivre dans NaCl 3% immergée 16 heures à différentes vitesses de rotation [61].

1-9 Corrosion du cuivre en milieu sulfate

En ce qui concerne le comportement du cuivre en milieu Na_2SO_4 0,5 M, les observations reportées dans la littérature sont similaires à celles obtenues dans le cas du cuivre en milieu NaCl 3%. Fiaud [62] a étudié la corrosion du cuivre en solution de sulfate de sodium 0,1 M alcalinisée à $\text{pH} = 12$. D'après lui, il y a d'abord croissance d'un film compact de Cu_2O puis d'un film poreux de ce même oxyde, et par oxydation superficielle des ions Cu^+ , d'un film de CuO . Di Quarto et coll. [63] ont étudié par photoélectrochimie les films formés à la surface du cuivre au potentiel de corrosion dans des solutions aérées de Na_2SO_4 0,1 M en fonctions du temps d'immersion et du pH . Ils lui ont attribués une semi-conductivité de type p pour des $\text{pH} < 3,5$ avec des valeurs de gap comprises entre 1,77 eV et 1,86 eV. Dans un domaine de pH compris entre 4 et 6, la couche semi-conductrice est de type n. D'après ces auteurs, le pH détermine les propriétés semi-conductrices de Cu_2O .

Nous n'avons pas relevé dans la littérature l'existence des complexes sulfatés solubles. En revanche, il existe a priori deux composés peu solubles : la brochantite $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{SO}_4)_{0,5}$ et l'antlérite $\text{Cu}_3(\text{OH})_4(\text{SO}_4)$.

Il a été trouvé que l'électrodissolution du cuivre dans la solution Na_2SO_4 neutre est similaire à celles du cuivre en milieu chlorure neutre [64]. Les réactions anodiques mises en jeu sont donc :



Les deux réactions cathodiques à considérer sont la réaction de réduction de l'oxygène dissous et/ou celle de l'eau [64].



2- Les inhibiteurs de corrosion

Pour lutter contre la corrosion, les inhibiteurs organiques peuvent être envisagés.

2-1 Définition et classification des inhibiteurs de corrosion

Les inhibiteurs de corrosion sont des composés chimiques que l'on ajoute en faible quantité dans le milieu corrosif pour ralentir voir stopper le processus de corrosion d'un métal. Les besoins industriels ont conduit à mettre en œuvre des traitements à base d'inhibiteurs de corrosion dans des domaines variés tels que l'aéronautique, les chaudières,

les pétroliers et les raffineries, ou encore les circuits de refroidissement. Les inhibiteurs de corrosion peuvent être classés suivant plusieurs critères :

a) Leur nature chimique : organique ou minérale. Les inhibiteurs organiques offrent un large domaine d'application et sont aujourd'hui préférentiellement utilisés pour des raisons écologiques.

b) Leur effet sur les réactions électrochimiques

- **Les inhibiteurs anodiques**, généralement sous forme anionique, ralentissent la vitesse de la réaction anodique d'oxydation par formation de composés insolubles avec des ions métalliques. Ces inhibiteurs provoquent l'augmentation du potentiel de corrosion (figure I-9a). Les inhibiteurs anodiques doivent être utilisés avec précaution. En effet, si le film protecteur est altéré par une rayure ou par une dissolution, ou si la quantité d'inhibiteur est insuffisante pour restaurer le film, la partie exposée peut se corroder et former une piquûre profonde.
- **Les inhibiteurs cathodiques** ralentissent la vitesse de la réaction cathodique de l'oxydant (oxygène, ou H^+ de l'eau). Ces inhibiteurs causent la diminution du potentiel de corrosion (figure I-9b).
- **Les inhibiteurs mixtes** agissent à la fois sur la réaction anodique et cathodique. Ils modifient peu le potentiel de corrosion (figure I-9c).

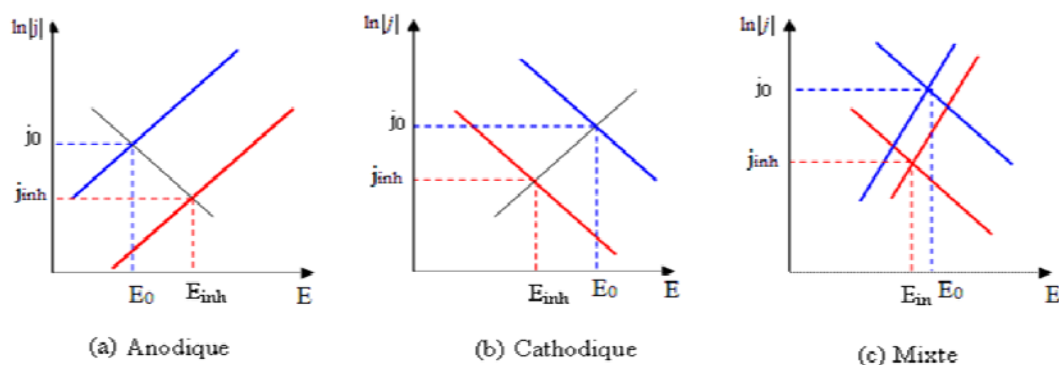


Figure I-9 : Diagrammes d'Evans montrant le déplacement du potentiel de corrosion dû à la présence d'un inhibiteur anodique, cathodique ou mixte [65].

c) Le type de protection sur la surface: Les modes de protection suivants peuvent être distingués :

- **Adsorption :** La corrosion peut ralentir suite à la formation de couches moléculaires adsorbées. Ces inhibiteurs sont principalement des molécules organiques, qu'ils soient

naturels ou synthétiques. Ils possèdent au moins un atome susceptible d'échanger des électrons avec l'atome métallique.

- **Passivation** : Certains inhibiteurs provoquent une passivation du métal diminuant ainsi la vitesse de corrosion.
- **Précipitation** : D'autres inhibiteurs provoquent la formation de films superficiels par précipitation de complexes peu solubles.

d) Domaine d'application : Souvent, on classe les inhibiteurs selon leur domaine d'application (figure I-10).

- **Inhibiteurs pour milieux neutres** : Ils servent surtout à protéger des circuits d'eau de refroidissement. La corrosion en milieu neutre est due essentiellement à l'oxygène dissous et à la présence des ions agressifs tels les ions chlorure, sulfate et les nitrate.
- **Inhibiteurs pour milieux acides** : Ils sont employés, entre autres, pour éviter une attaque chimique de métal lors du décapage. Dans l'industrie pétrolière, on les ajoute aux fluides de forage.
- **Inhibiteurs pour milieux organiques** : Ils sont utilisés dans les lubrifiants pour moteurs par exemple. Ces liquides contiennent souvent des traces d'eau et des espèces ioniques qui peuvent provoquer une corrosion.
- **Inhibiteurs pour peintures** : Ils jouent également un rôle important tels les pigments inorganiques ou les tannins
- **Inhibiteurs pour milieux gazeux** : Ils sont employés pour une protection temporaire des objets emballés pendant le transport et le stockage. Ces composés s'adsorbent sur la surface métallique et la protège contre la corrosion atmosphérique.

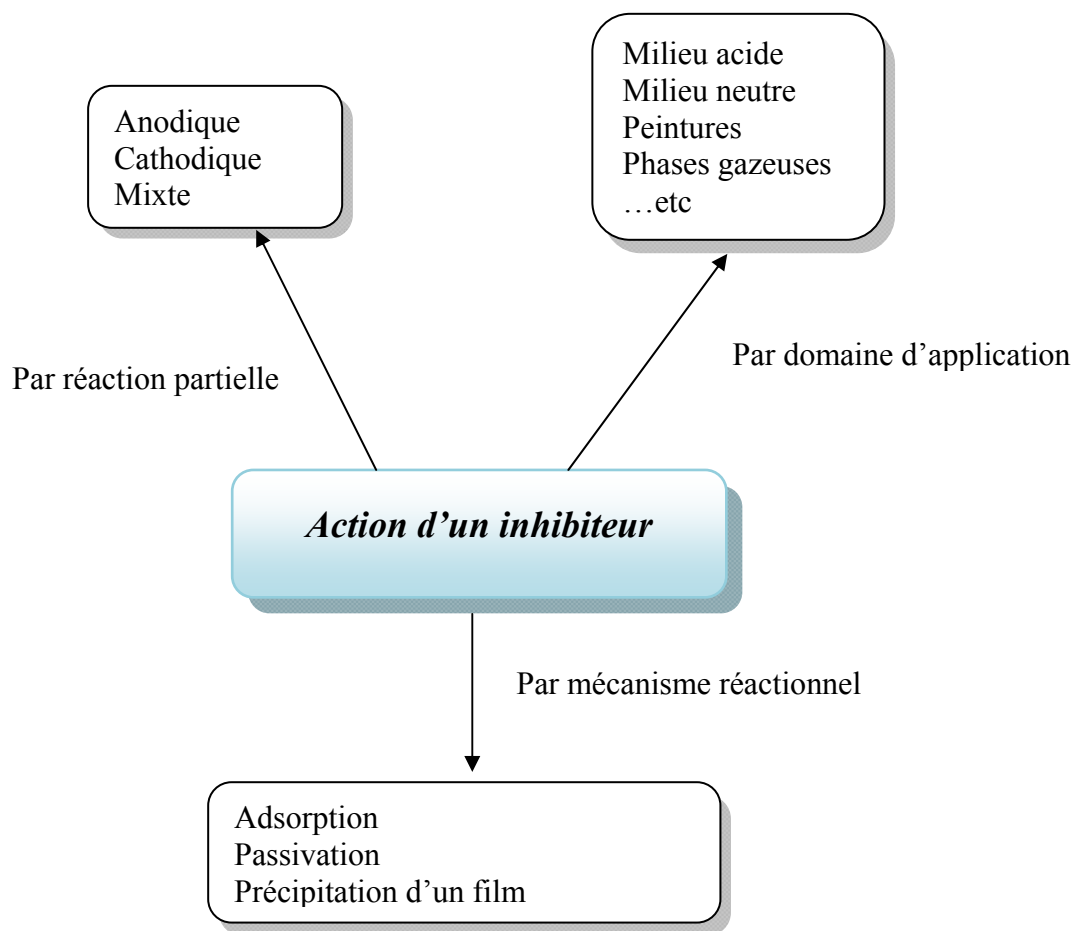


Figure I-10 : Classement des inhibiteurs de corrosion [65].

2-2 Inhibiteurs de corrosion du cuivre en milieu chlorure neutre

Les inhibiteurs de corrosion du cuivre en milieu chlorure neutre sont généralement des hétérocycles. Un nombre important d'articles, de revues, des ouvrages, de thèses et de brevets ont évoqué l'utilisation des composés organiques comme inhibiteurs de corrosion du cuivre en milieu NaCl 3%, en particulier, les azoles.

2-2-1 Les azoles

Ce sont des composés hétérocycliques à cinq atomes contenant un ou plusieurs hétéroatomes, dont au moins un atome d'azote. La présence d'un atome d'azote de type pyridinique dans les composés azoles leur confèrent la possibilité de se coordonner avec d'autres substances et notamment avec les ions métalliques. Cette aptitude à la complexation entraîne des applications intéressantes en inhibition de corrosion des objets métalliques. Pour chaque matériau existe une famille d'inhibiteurs propice à une protection satisfaisante face à la corrosion. Les dérivés azolés sont très souvent utilisés comme inhibiteurs de corrosion de

cuivre et présentent une remarquable efficacité dans certaines conditions. Si une grande majorité d'inhibiteurs de corrosion a été employée pour la protection du cuivre, le benzotriazole est l'inhibiteur le plus employé et le plus efficace.

A- Benzotriazole (BTA)

Le benzotriazole ($C_6H_5N_3$, noté BTA) est un composé hétérocyclique à trois atomes d'azote. Il existe deux isomères de position de BTA [66] (figure I-11). Le benzotriazole possède une efficacité remarquable pour la protection contre la corrosion du cuivre et ses alliages (bronze, laiton, cupronickel...). Ces propriétés sont bien connues depuis plus de six décennies et ce produit sert maintenant de référence. L'action inhibitrice de BTA a été étudiée par différentes techniques notamment les courbes de polarisation, la spectroscopie d'impédance électrochimique, la microbalance à cristal de quartz, l'ellipsométrie, la microscopie électronique à balayage, la spectroscopie de photoélectrons X (XPS), la spectroscopie infrarouge et la spectroscopie Raman.

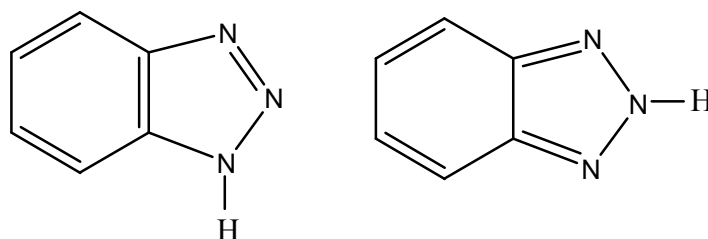


Figure I-11 : Structures chimiques du benzotriazole

A-1 BTA inhibiteur cathodique

La première étude du benzotriazole a été faite par suivi de perte de masse et remonte à Proter en 1947 [67]. Dans les premiers travaux publiés, certains auteurs ont classé le BTA comme un inhibiteur cathodique. En 1963, Dugdale et Cotton [68] ont été les premiers à étudier le comportement électrochimique du cuivre dans NaCl 3% en présence de BTA. Ils suggèrent que le BTA agit comme un inhibiteur cathodique en bloquant la réaction de réduction de l'oxygène dissous et en formant une couche barrière à la surface du cuivre. Ils ont montré aussi que le BTA n'agit pas sur la réaction de réduction d'hydrogène.

A-2 BTA inhibiteur anodique

De nombreux auteurs [69-76] ont classé le BTA comme inhibiteur anodique. D'après Aruchamy et coll. [69], le BTA a une action inhibitrice anodique dans des solutions neutres ou alcalines. Ils ont montré que l'épaisseur d'oxyde formée sur le cuivre, diminue lorsque la

concentration en inhibiteur augmente dans des solutions de soude ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$). Une approche électrochimique plus complète dans des solutions de chlorure désaérées a été réalisée par Tromans et Sun [70], qui ont montré que le BTA a un caractère inhibiteur anodique.

A-3 BTA inhibiteur mixte

Fox et coll. [77] ont mis en évidence le mode d'action du BTA en tant qu'inhibiteur mixte qui agit à la fois par blocage des réactions cathodique et anodique. Ils ont aussi montré, par les courbes de polarisation et spectroscopie d'impédance électrochimique, que le benzotriazole dans NaCl $0,5 \text{ M}$ et à concentration de $2 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$, réduit la corrosion du cuivre de 80 %. Heakal et Haruyama [78] ont pu montrer, par des mesures d'impédance électrochimique et les courbes de polarisation potentiodynamique, qu'en absence de BTA, la réduction cathodique de l'oxygène est contrôlée par la diffusion en solution et est contrôlée par le transfert de charge à travers le film, en présence de BTA. Millet [28] a montré à partir de l'analyse des courbes de polarisation que l'inhibiteur dans NaCl 3% est préférentiellement anodique avec cependant une contribution cathodique non négligeable. D'après Fiaud [79], le BTA est essentiellement anodique, mais ralentit aussi la cinétique de la réaction de réduction de l'oxygène dissous. En effet, en milieu acide, ce film agit comme barrière physique contre la dissolution anodique du cuivre et inhibe également la réduction d'hydrogène et d'oxygène. La plupart des auteurs montrent que l'effet inhibiteur du BTA est plus fort sur la dissolution anodique du cuivre que sur la réduction cathodique de l'oxygène.

A-4 Mode d'action de BTA

Les inhibiteurs sont adsorbés à la surface du métal soit sous forme neutre soit sous forme anionique, ainsi le mécanisme par lequel le complexe est formé peut être, soit une réaction surface/électrolyte, soit une réaction dans la solution suivie par une précipitation sur la surface. Le mode d'action du benzotriazole a été largement étudié mais les mécanismes proposés par les différents chercheurs sont souvent contradictoires. Dans les différentes études, les auteurs expliquent le pouvoir inhibiteur du benzotriazole par une simple adsorption sur la surface du cuivre [80-88] ou par la formation d'un film chimisorbé polymérique $[\text{Cu(I)-BTA}]_n$ à la surface du cuivre [70,89-107].

Wall et Davies [108] montrent que le BTA forme un chélate insoluble et invisible sur la surface du cuivre qui limite la diffusion des espèces agressives vers le substrat. D'après Cotton et Scholes [109], les ions cuivreux sont liés à la molécule par une liaison de coordination avec le doublet libre d'un atome d'azote du cycle triazole et par une liaison

covalente par substitution de l'atome d'hydrogène du groupement $-NH$. Ils proposent le mécanisme suivant :

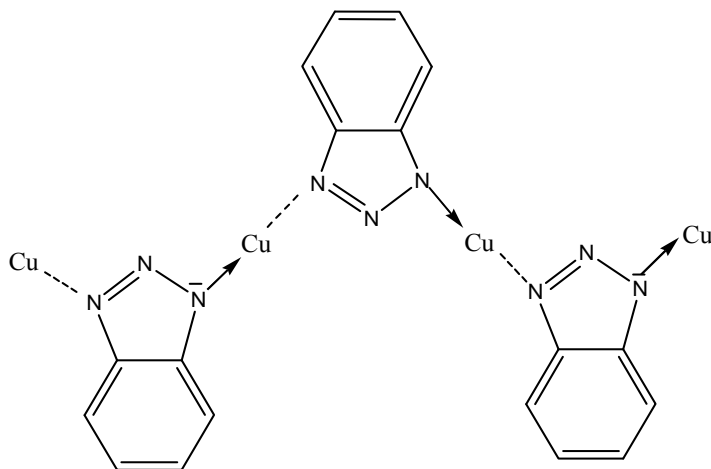
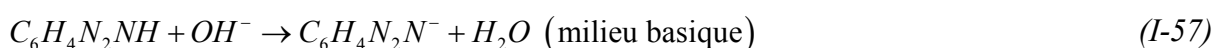
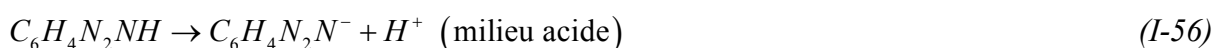


Figure I-12 : structure de polymère Cu(I)-BTA [109].

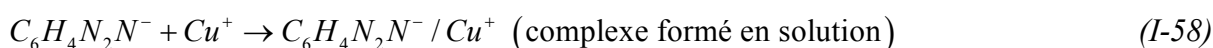
Poling [89], à partir des spectres infrarouges effectués sur des échantillons immergés dans des solutions de chlorure de sodium à $pH = 3$, conclut que le film formé sur le cuivre est composé d'un complexe polymérique inerte linéaire entre le cuivre et le BTA. Il pense que ces films peuvent croître pour former des couches de plusieurs milliers d'Angström. Les courbes de polarisation montrent que le film Cu-BTA agit comme une barrière physique à la surface. Il a été établi que le mécanisme pourrait être une croissance simultanée de Cu-BTA et de l'oxyde de cuivre(I) dans une structure plus ou moins mixte. Il propose le même mécanisme donné par Cotton et Scholes [109]. Ces résultats sont confirmés par Chadwick et Hashemi [110] en utilisant la spectroscopie de photoélectrons X (XPS) et par Fang et coll. [111]. L'oxyde de Cu_2O préalablement formé joue, d'après ces auteurs, un rôle important dans l'adsorption du BTA. Un complexe de type Cu(I)-BTA est formé à la surface. Le mécanisme d'adsorption a été étudié par spectroscopie de photoélectrons XPS à $pH = 3$. Selon Fox et coll. [77], l'oxyde Cu_2O formé joue un rôle important dans l'adsorption du BTA et la formation du complexe Cu(I)-BTA à l'interface Cu_2O /solution. Le BTA s'adsorbe à la surface métallique du cuivre selon le modèle de Langmuir. D'après ces auteurs, la complexation est suivie immédiatement par la précipitation à la surface. Dans une étude très récente, Finšgar et coll. [112] ont confirmé que dans NaCl 3%, le Cu(II) ne se forme pas. Kester et coll. [83] ont été les premiers qui ont utilisé la spectroscopie Raman pour étudier la structure de BTA adsorbée sur la surface de cuivre. Ils ont montré que la première couche formée n'est pas polymérisée. Rubim et coll. [91,113] ont également utilisé la spectroscopie Raman et propose le même mécanisme que celui décrit par Cotton. La spectrométrie Raman a mis en évidence, d'après

Ammeloot [114], la formation d'une liaison de coordination entre Cu(I) et BTA⁻ et d'un complexe avec le cuivre(I). Le travail d'Ammeloot a été confirmé par Sutter et coll. [115] en utilisant la spectroscopie RMN du proton et du carbone 13. Walker [116] propose un mécanisme d'action différent de celui proposé par Cotton et Scholes [109]. Selon Walker, la formation d'un film protecteur se fait en deux étapes. Tout d'abord, la dissociation de la molécule BTA; suivie de la complexation avec le Cu(I) qui conduit à la formation d'un complexe cuivreux selon les réactions suivantes :

Etape de dissociation



Etape de complexation



Roberts [117] a montré que les oxydes de cuivre (Cu₂O et CuO) influent sur l'adsorption de BTA. Il a montré que le BTA s'adsorbe sur Cu₂O de façon moindre sur CuO. Il a proposé un autre mécanisme pour lequel le cuivre est lié par deux atomes d'oxygène de Cu₂O et deux atomes d'azote de BTA (figure I-13).

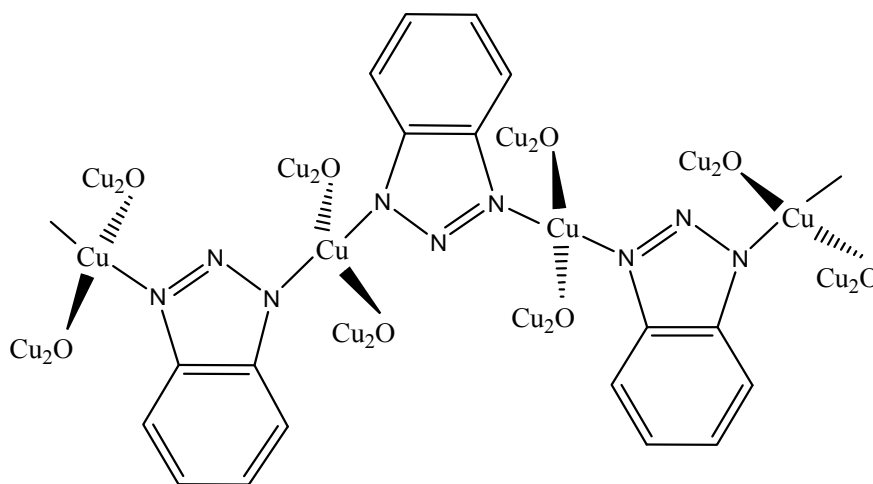


Figure I-13 : Mécanisme d'action de BTA proposé par Roberts [117].

D'autre part, Jin-Hua et coll. [118] ont étudié la formation des complexes Cu(I)BTA dans NaCl 0,5 M, à pH = 9. Ils ont constaté que plusieurs couches sont formées sur le cuivre : à des concentrations $C_{BTA} < 0,17 \text{ mmol.L}^{-1}$, les multicouches sont sous forme Cu/Cu⁰-Cu₂O/CuO-Cu(I)BTA, alors que pour des concentrations $C_{BTA} > 0,17 \text{ mmol.L}^{-1}$, les multicouches sont des empilements Cu/Cu⁰-Cu₂O-Cu(I)BTA.

Par ailleurs, Brusica et coll. [99] ont étudié les cinétiques de croissance des films formés en présence du BTA sur des surfaces de cuivre oxydées et exemptes d'oxyde. Ils ont montré que les films formés sur des surfaces oxydées présentent la meilleure résistance contre la corrosion. Le BTA renforce donc l'effet protecteur de l'oxyde cuivreux. Mansfield et Smith [119] ont aussi montré par ellipsométrie que les constantes optiques obtenues pour une surface exempte d'oxyde sont identiques en absence et en présence de BTA, ce qui a été interprété comme une absence d'interaction entre le BTA et la surface de cuivre nue. Ils ont conclu que cette molécule n'agit sur le cuivre que lorsque ce dernier est couvert d'une couche d'oxyde Cu_2O et que ce n'est pas un mécanisme d'adsorption pure. Inversement, Nilsson et coll. [120] ont montré que le BTA peut aussi agir sur une surface nue. Cependant, le BTA est simplement adsorbé sur le cuivre alors qu'il forme un complexe polymère sur le cuivre oxydé. Plus tard, Cho et coll. [121] ont également montré que le BTA s'adsorbe sur une surface exempte d'oxyde. Xue et coll. [122] ont également étudié le mécanisme d'inhibition de la corrosion du cuivre par le BTA. Ils ont montré que le film formé sur une surface nue est plus protecteur que celui formé sur une surface d'oxyde Cu_2O . La première étape consiste, d'après ces auteurs, en la formation d'un complexe $\text{Cu}(0)\text{-BTA}$ par liaison du doublet non liant de l'azote pyridinique avec le métal cuivre. En présence d'oxygène, le cuivre perd un électron et le BTA subit une déprotonation, conduisant à la formation d'un complexe $\text{Cu}^+(\text{BTA})^-$ et d'eau. Ce dernier complexe possède la structure d'un métallo-polymère, que le troisième atome d'azote de l'anion va lier à la surface du cuivre, formant un film protecteur insoluble (Figure I-14).

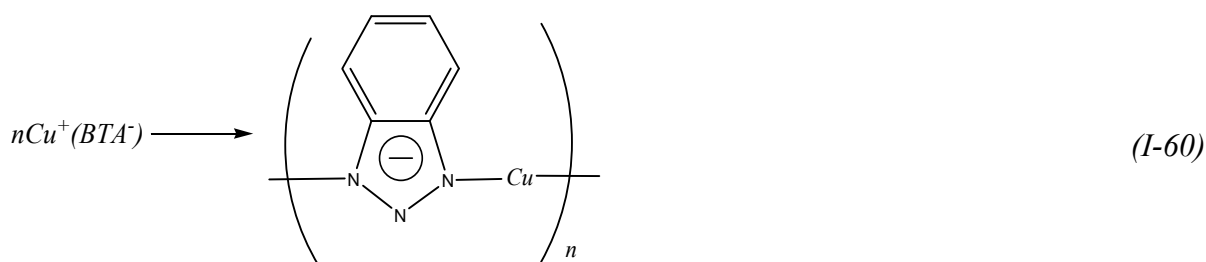
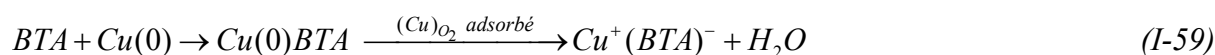


Figure I-14 : Mécanisme de formation du complexe Cu(I)BTA proposé par Xue et coll. [122].

Dans des travaux récents, Fenelon et Breslin [123] ainsi que Kosec et coll. [124,125] ont étudié le comportement du cuivre dans une solution NaCl neutre contenant 10 mmol.L^{-1} de BTA. Les auteurs ont mis en évidence par des mesures de spectroscopie d'impédance électrochimique et des analyses de surface par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) que

le BTA forme un film polymérisé Cu/Cu₂O/Cu(I)BTA selon le mécanisme ci-dessous. Ils ont estimé l'épaisseur du film à 13,3 nm après 4 heures d'immersion dans NaCl 0,5 M [125].

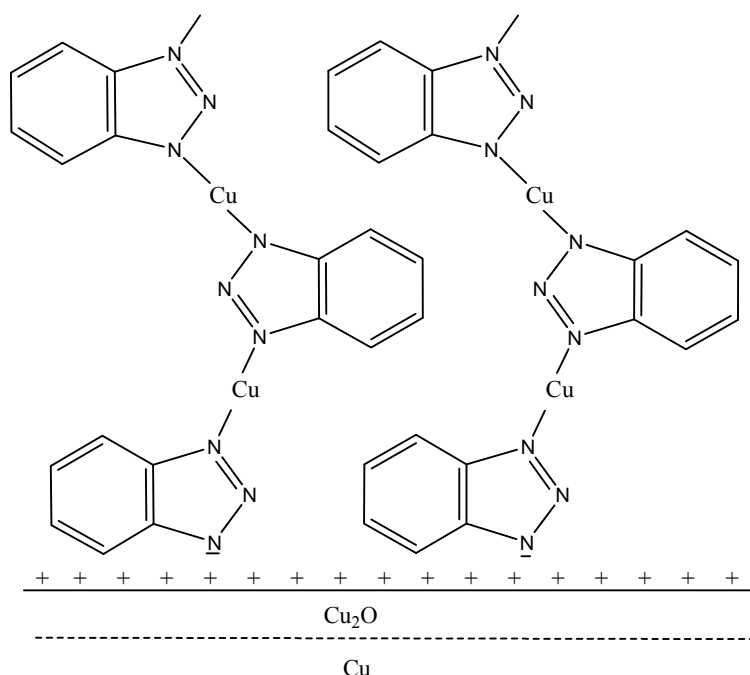


Figure I-15 : Adsorption du complexe Cu(I)BTA sur une couche d'oxyde Cu₂O [126].

L'épaisseur du film Cu(I)-BTA a également été étudiée par Lewis et Fox [127]. Ils ont estimé une épaisseur de 1,2 nm pour une concentration de 2×10^{-2} mol.L⁻¹ après 1 h d'immersion.

Il faut aussi noter que si le complexe Cu(I)-BTA est plus souvent retenu, le complexe Cu(II)-BTA est aussi proposé et résulterait de la présence de Cu²⁺ dans l'oxyde Cu₂O. Sutter et coll. [128] ainsi que Roberts [117] ont montré l'existence des complexes cuivriques Cu(II)-BTA dans le film d'inhibiteur Cu(I)-BTA, mais il apparaît moins protecteur que le complexe cuivreux. Roberts [117] a montré qu'en augmentant le temps d'immersion et la température à 60 °C, le film s'est oxydé en un complexe Cu(II)-BTA qui s'accompagne de l'augmentation de la corrosion. Cependant, Ogle et Poling [129] ont montré, par XPS, que le film formé sur la surface de cuivre en milieu NaCl, contient une quantité importante de Cu(I) et 10 % de Cu(II). Xue et Ding [130] proposent la formation d'un complexe représenté sur la figure I-16.

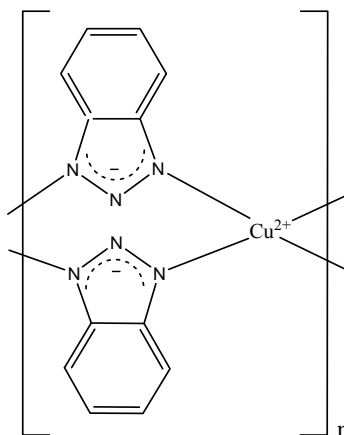


Figure I-16 : Structure de Cu(II)-BTA proposée par Xue et Ding [130].

Plus tard, Ammeloot [114] a proposé un mécanisme d'action différent :

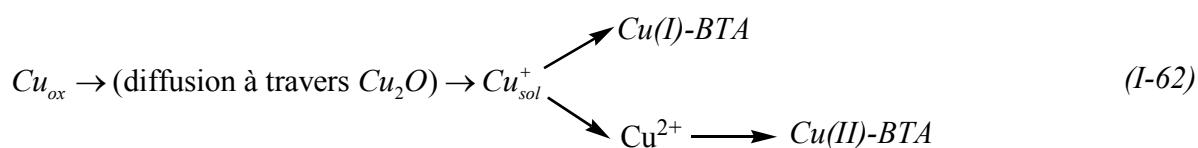


Avec :

Cu_M : atome de cuivre dans le réseau du cuivre,

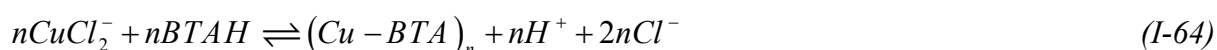
Cu_{ox} : atome de cuivre dans le réseau de l'oxyde,

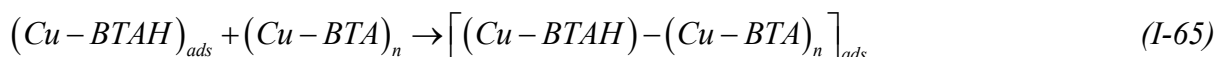
V_{Cu^+} : lacune de cuivre dans l'oxyde.



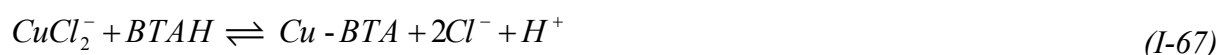
Selon cet auteur, les ions Cu^+ arrivant à l'interface oxyde/solution (NaCl 0,5 M) seraient oxydés puis complexés à l'état de Cu(II)-BTA, ces réactions étant en compétition avec la formation du complexe Cu(I).BTA.

D'autre part, la caractérisation des films formés sur le cuivre par des mesures électrochimiques a montré que la présence du BTA dans la solution empêche l'adsorption des ions Cl^- à la surface de l'oxyde et donc la formation de $CuCl$. Fleischman et coll. [131] ont obtenu un résultat identique par la spectroscopie Raman exaltée de surface. Tromans et Sun [70] expliquent également à l'aide des courbes intensité-potentiel que les anions $CuCl_2^-$ participent à la réaction. En se basant sur les études électrochimiques, ils montrent que le film inhibiteur peut se former sur une surface exempte d'oxyde de cuivre en milieu chlorure et proposent le mécanisme suivant :





Le BTA interagit avec les ions $CuCl_2^-$ en formant un complexe polymérisé sur la monocouche de BTA préalablement adsorbée sur la surface de cuivre. Par ailleurs, Modestov et coll. [101] ainsi que Tromans et coll. [102,132] ont montré que la formation du film de BTA est contrôlée d'abord par le transport des ions $CuCl_2^-$ à travers les pores du film puis par la diffusion des ions Cu(I) à travers le film selon les réactions suivantes :



$$K_{Cu(I)BTA} = \frac{[H^+][Cl^-]^2[Cu(I)BTA]}{[CuCl_2^-][BTAH]} = 1,54 \cdot 10^{-2} \quad (I-68)$$

Selon ces auteurs, les chlorures agissent comme catalyseurs de la formation du film de Cu-BTA. Ce complexe est ensuite adsorbé sous forme polymérique à la surface du cuivre. Des travaux de Vogt et coll. [133,134] ont proposé le même mécanisme. Les données reportées par Souto et coll. [135] soutiennent l'hypothèse selon laquelle les ions de chlorures participent d'une certaine façon à la formation de la couche passive de BTA. Il a même été montré que la présence additionnelle de Cl^- (en plus de celle du BTA) à une concentration de $2,8 \text{ mmol.L}^{-1}$ rend l'inhibition de l'électrodissolution de Cu encore plus forte que dans le cas où seul BTA est présent. Ces études ont été complétées plus tard en utilisant la spectroscopie Raman, la spectroscopie infrarouge, la diffraction des rayons X, la spectroscopie électronique et XPS afin de comprendre le mode d'action de benzotriazole.

En se basant sur les résultats de l'analyse XPS, Millet [28] a tracé un schéma montrant la superposition des espèces majoritaires pour le cuivre immergé 4 jours dans une solution neutre de NaCl 0,5 M contenant 10 mmol.L^{-1} de BTA (figure I-17).

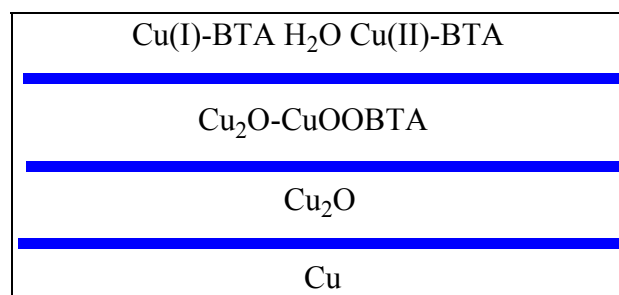


Figure I-17 : Stratification d'une électrode de cuivre dans NaCl 0,5 M en présence de BTA [28].

A-5 Stœchiométrie du complexe Cu-BTA

Une des questions soulevées concerne la stœchiométrie du complexe, à savoir le nombre d'atomes de cuivre par molécule de BTA. L'analyse par photoémission du film formé par évaporation du benzotriazole à 100°C sur du cuivre montre que deux atomes de ce dernier sont liés par une molécule de BTA (stœchiométrie 2/1) [136,137]. Fox et coll. [77] qui forment des complexes en plongeant des échantillons de cuivre dans des solutions de BTA à 60 °C déterminent la stœchiométrie en fonction de la durée du traitement. D'un autre côté, Nilsson [120] ainsi que Cotton et Scholes [109] qui ont formé un film de BTA dans des solutions désaérées de NaCl 0,5 M contenant 5 mmol.L⁻¹ de BTA sur du cuivre nu ou des oxydes de cuivre, ont identifié par spectroscopie d'adsorption infrarouge (IRAS) une stœchiométrie 1/1

A-6 L'effet du BTA sur la croissance du film d'oxyde de cuivre

La présence d'une couche d'oxyde Cu₂O sur la surface du cuivre est un facteur précurseur nécessaire à la formation et à la propagation du complexe Cu-BTA. Les propriétés protectrices dépendent non seulement de l'épaisseur du film d'oxyde mais également de ses propriétés conductrices. Millet et coll. [28,138] ont étudié la formation et le développement de Cu₂O en milieu NaCl 0,5 M en présence d'une concentration de 10⁻¹ mol.L⁻¹ de BTA par coulométrie. Ils ont montré que la structure de Cu₂O change après 6 heures d'immersion et que le développement de la couche d'oxyde de cuivre suit une loi d'avancement parabolique, alors qu'en absence d'inhibiteur l'avancement est linéaire. Ils concluent que le BTA n'empêche pas la croissance de Cu₂O, mais qu'il limite fortement son épaisseur. Cependant, la croissance de l'oxyde s'arrête après 3 jours environ. L'épaisseur de la couche d'oxyde formée en milieu NaCl 3% + BTA est de l'ordre de 10 nm après 50 heures d'immersion, pour une concentration de 10⁻¹ mol.L⁻¹. Ils ont montré par les analyses photoélectrochimiques qu'une couche semi-conductrice de type n apparaît en dessous de la couche semi-conductrice de type p. Ammeloot et coll. [114,139] ont également étudié les conditions de formation et de croissance de l'oxyde à la surface du cuivre en présence de BTA. L'étude a révélé la formation d'un film d'oxyde présentant une résistance de polarisation élevée et croissante au cours du temps lorsque la concentration en benzotriazole était de 10⁻¹ ou 10⁻² mol.L⁻¹. Le BTA déplace le potentiel du pic de réduction dans le sens des valeurs négatives quand le temps d'immersion augmente. Les auteurs ont mis en évidence par les méthodes photoélectrochimiques une double semi-conductivité de type p-n en présence de BTA. Une semi-conductivité de type p à travers l'interface film/NaCl 0,5 M et une autre de type n à travers

l'interface cuivre/film. L'existence de cette double semi-conductivité est corrélée à une protection élevée apportée par le film inhibiteur. Modestov et coll. [101] ont montré qu'en milieu chlorure de sodium contenant le BTA, les films formés à la surface du cuivre présentent des gaps directs de 3,3-3,5 eV, caractéristiques de la couche d'oxyde Cu_2O . Le BTA apporte donc plus de protection au cuivre si celui-ci est recouvert d'une couche d'oxyde Cu_2O .

A-7 Principaux facteurs de l'inhibition de BTA

L'efficacité protectrice du complexe formé peut être affectée par le changement de milieu, une variation de pH, une variation de température, une variation de la concentration de benzotriazole ou d'autres paramètres.

➤ *Milieu aéré et désaéré*

Heakal et Haruyama [78] ont étudié l'effet inhibiteur du benzotriazole dans des solutions aérées et désaérées de NaCl 3% pour des concentrations en BTA variant de 1 mmol.L^{-1} à 1 mol.L^{-1} . Ils ont considéré que le film BTA-Cu formé à la surface offre une excellente protection en milieu aéré. Par contre, en milieu désaéré, l'efficacité est un peu plus faible et l'oxydation du cuivre en Cu(I) ou Cu(II) est nécessaire pour la formation d'un film protecteur. Chan et Weaver [140] ont montré que l'oxygène favorise la formation du complexe Cu(I)-BTA et donc l'inhibition de corrosion (réaction I-69):



➤ *Concentration du BTA*

Certains auteurs ont montré l'existence d'une concentration critique de BTA au dessous de laquelle la molécule est faiblement adsorbée et au dessus de laquelle il y a formation du complexe Cu(I)-BTA. Jin-Hua et coll. [118] ont montré que la concentration critique de BTA en milieu NaCl 0,5 M à pH = 9 est de $0,17 \text{ mmol.L}^{-1}$. À cette concentration, on ne peut pas observer le CuO dans le film de surface. Selon Lewis [82], le benzotriazole ne forme plus de complexe avec le cuivre lorsque sa concentration est inférieure à 5 mmol.L^{-1} . Le BTA ne joue plus un rôle inhibiteur marqué. Une concentration importante en inhibiteur est nécessaire pour observer une inhibition de corrosion significative. Ces résultats ont été confirmés par Ammeloot [114]. Il a montré qu'à $0,1 \text{ mmol.L}^{-1}$, il apparaît un film faiblement protecteur dans les premières heures d'immersion et devient instable après cinquante heures d'immersion. D'après cet auteur, le complexe Cu(I)-BTA ne peut pas se former à cette

concentration en BTA, celui-ci n'agissait que par un mécanisme d'adsorption insuffisant pour protéger efficacement le métal. Le Gal La Salle-Molin [27] a remarqué que les concentrations de BTA nécessaires en milieu sulfate de sodium $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ étaient plus faibles que celles préconisées dans la littérature en milieu chlorure. En traçant le diagramme potentiel-pH, il a montré que pour obtenir un domaine de prédominance de $\text{CuBTA}_{(s)}$ aussi important en milieu chlorure qu'en milieu sulfate, il faut une concentration de benzotriazole 10 à 100 fois plus importante.

➤ *Effet de la température*

Brusic et coll. [99] ont étudié l'effet de la température sur l'efficacité inhibitrice de BTA. Ils ont constaté que pour des températures supérieures à 199°C , le film BTA-Cu se décompose.

➤ *Effet du pH*

L'effet du pH sur l'inhibition de la corrosion a été également étudié [141-147]. Selon le pH de la solution, le BTA polymérise et forme un complexe à la surface du cuivre. Modestov et coll. [102] ont étudié l'effet du pH sur l'inhibition de la corrosion du cuivre en milieu NaCl 3% et en présence de 10 mmol.L^{-1} de BTA. Ils ont montré que le BTA est plus efficace en milieu alcalin qu'en milieu acide. Tromans et Sun [70] ont constaté que le BTA peut inhiber la dissolution d'une surface de cuivre non oxydée pour des valeurs de pH supérieure à 3. Le BTA n'a donc aucune efficacité inhibitrice pour des pH de l'ordre de 1. En milieu très acide, le film Cu(I)BTA formé est très fragile, poreux et son degré de polymérisation est très faible [99,148-151]. Certains auteurs [80,89,119,129,137] ont montré que le BTA est efficace seulement à des $\text{pH} \geq 4$. À des pH acides, le BTA se dissocie selon la réaction :



➤ *Effet des ions sulfure*

Certains auteurs [153,154] ont examiné l'impact des ions sulfure sur le comportement du cuivre dans le milieu marin. Ils ont montré que la présence des ions sulfure dans NaCl 3% seul déstabilise la couche de produits de corrosion qui protège le cuivre et accélère la vitesse de corrosion. La formation d'une couche poreuse de Cu_2S inhibe la formation de Cu_2O . En présence de BTA, il a été montré qu'une compétition entre l'adsorption des sulfures sous forme HS^- et le BTA peut se dérouler selon la réaction réversible suivante :



Rahmouni et coll. [153] ont étudié la corrosion du cuivre en milieu NaCl 3% pollué par les sulfures en présence du BTA. Ils ont constaté que le BTA recouvre partiellement la surface et agit sur les réactions cathodique et anodique. L'analyse Raman a montré que c'est le complexe Cu(II)-BTA qui est responsable des propriétés inhibitrices du benzotriazole. D'autres auteurs proposent un mécanisme d'action différent. Al Kharafi et coll. [154] ont montré, par spectroscopie de photoélectrons X (XPS), que le film formé est le complexe Cu(I)-BTA. Ils ont montré que la présence des sulfures favorise la formation de CuS et empêche la formation du complexe Cu(I)BTA selon la réaction :



➤ **Effet de la concentration de NaCl**

Mansfeld et coll. [80] ont étudié l'inhibition de la corrosion de cuivre par le BTA dans NaCl 5%. Ils ont montré que l'inhibiteur est très efficace mais que le BTA perd son pouvoir protecteur lorsque l'électrode est immergée dans le milieu corrosif.

➤ **Effet de synergie**

Il est connu que l'inhibition de la corrosion peut être améliorée par la présence de plusieurs inhibiteurs dans le milieu corrosif. Ce phénomène appelé effet de synergie a été étudié par certains auteurs. Le BTA a été employé en synergie avec l'éthylxanthate de potassium et donne alors de meilleurs résultats [155]. Il est à noter que la synergie avec les halides et spécialement avec le KI n'est à notre connaissance jamais été utilisée dans la littérature en milieux NaCl et Na₂SO₄ où seul en milieu HCl 1 M ou H₂SO₄ 0,5 M a été évoquée.

B- Dérivés de BTA

Plusieurs auteurs ont étudié le film du BTA formé à la surface du cuivre, ils ont montré que le BTA forme un complexe Cu(I)-BTA qui s'oxyde en Cu(II)-BTA et devient ainsi plus sensible à la corrosion. C'est pourquoi certains auteurs ont envisagé d'ajouter au BTA d'autres composés qui pourraient réduire l'oxydation de Cu(I)-BTA en Cu(II)-BTA et renforcer ainsi l'action inhibitrice du BTA. Zucchi et coll. [156] ont étudié le pouvoir inhibiteur du 5-méthylbenzotriazole (C₁BTA), du 5-chlorobenzotriazole (Cl-BTA) et du 5-n-hexylbenzotriazole (C₆BTA) dans NaCl 0,1 M à T = 60 °C. Le C₆BTA est avéré le meilleur inhibiteur de tous, la présence de l'hexyle à caractère hydrophobe renforçant l'inhibition. Cependant, ces auteurs n'ont pas cherché à décrire le mécanisme d'inhibition mis en jeu.

Parallèlement à cette étude, Tommesani et coll. [157] ont étudié l'action protectrice du BTA et les 5-alkyles benzotriazole. Les dérivés testés sont les 5-méthylbenzotriazole (C_1 -BTA), 5-butylbenzotriazole (C_4 -BTA), 5-hexylbenzotriazole (C_6 -BTA) et 5-dodécylbenzotriazole (C_{12} -BTA), contre la corrosion du cuivre en milieu NaCl 3,5% à des pH = 7 et 2,5. Ils ont montré que l'adsorption est maximale à pH = 7 et minimale pour pH = 2,5. Ainsi, ils ont indiqué que le C_6 -BTA reste l'inhibiteur le plus efficace contre la corrosion du cuivre en milieu chlorure neutre. L'efficacité inhibitrice évolue selon l'ordre suivant : C_6 -BTA > C_4 -BTA > C_{12} -BTA > C_1 -BTA > BTA. L'efficacité de protection est supérieure à celle du BTA, ce qui a été expliqué par une augmentation du caractère hydrophobe de ces dérivés. Néanmoins, l'inhibition dépend de la longueur de la chaîne carbonée; le dodécyl-BTA est moins protecteur que l'hexyl-BTA. Sa faible solubilité dans le milieu corrosif limite l'efficacité inhibitrice. Une autre étude des comportements inhibiteurs du BTA et du 1-hydroxy benzotriazole noté 1-OH-BTA dans NaCl 3% [158] montre que le BTA est le meilleur inhibiteur. Un complexe polymérique $[Cu^+BTA^-]_n$ est formé tandis que le 1-OH-BTA forme une couche moins protectrice à la surface du cuivre. Selon ces auteurs, la géométrie plane du BTA favorise la polymérisation et renforce l'inhibition. Cependant, la présence du groupement OH qui rend la molécule non plane peut être à cause de la gêne stérique qui empêche la polymérisation. Ammeloot [114] a étudié la croissance de films d'oxyde en présence de tolyltriazole à 10 mmol.L^{-1} . Le tolyltriazole (TTA) est obtenu en substituant à un hydrogène du BTA un CH_3 à effet inductif donneur. Selon cet auteur, les couches d'oxyde de cuivre ont les mêmes comportements photoélectrochimiques que celles obtenues en présence de BTA. La double semi-conductivité p-n est observée dès les premiers instants d'immersion. Il a montré par spectroscopie d'impédance électrochimique que le pouvoir protecteur du TTA est plus faible que celui du BTA. Cependant, O'Neal et Borger [159] ont comparé le BTA et le TTA et ont constaté que ces composés possèdent la même efficacité inhibitrice contre la corrosion du cuivre et ses alliages. Selon ces auteurs, l'efficacité ne dépend pas du pH pour des valeurs comprises entre 6,5 et 7,5. Ils ont également observé que la présence d'ions chlorure n'affecte pas les propriétés du BTA et TTA alors qu'elle détruit celles du mercaptobenzothiazole. Zhang et coll. [160] ont étudié l'effet de bis-(benzotriazoly méthylène)-(2,5-thiadiazoly)-disulfure sur la corrosion de cuivre en milieu chlorure (NaCl 3% et HCl 0,5 M). Ce composé a révélé une meilleure efficacité inhibitrice en milieu chlorure neutre qu'en milieu chlorure acide, ceci est peut être attribué à la stabilité d'oxyde cuivreux.

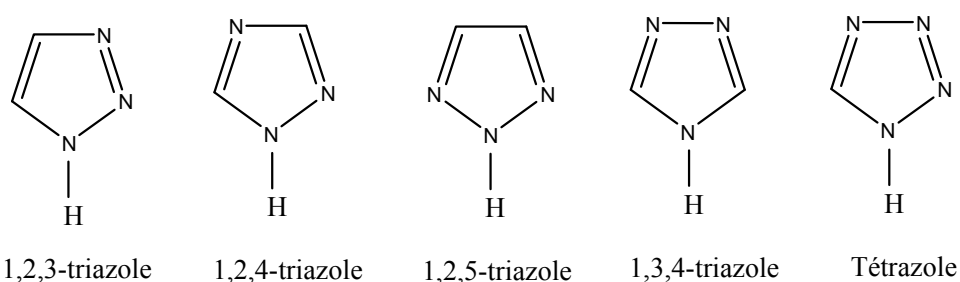
La caractérisation de la surface montre que le composé s'adsorbe à la surface en formant un complexe avec les ions Cu(I).

La substitution de BTA sur le noyau aromatique produit des multicouches stables dont l'efficacité de protection est encore supérieure à celle du BTA. Néanmoins, la substitution sur le cycle triazole empêche la formation de la couche protectrice à la surface [161].

Enfin, d'autres composés dérivés de l'azole présentent également un effet protecteur contre la corrosion du cuivre en milieu chlorure neutre. La très grande variété des produits, des milieux étudiés (aérés ou désaérés, acides, neutres ou basiques) et les modes opératoires rend difficile la comparaison. Nous avons regroupé les dérivés azole par famille afin de faciliter cette comparaison.

C- Triazoles et tétrazoles

Les triazoles et tétrazoles font partie de la famille chimique des azoles. Le tétrazole est un hétérocycle pentagonal contenant quatre atomes d'azote et un atome de carbone (figures I-18). Les triazoles sont des hétérocycles à cinq chaînons contenant trois atomes d'azote. Ces noyaux possèdent deux insaturations caractéristiques qui génèrent quatre isomères de position, soient : les 1,2,3-, 1,2,4-, 1,2,5- et 1,3,4-triazoles (figure I-18). Ils sont tous d'origine synthétique et n'existent pas à l'état naturel. Ils possèdent une structure aromatique, qui se traduit par une interaction entre les liaisons π ainsi qu'un grand moment dipolaire et une grande capacité à former des liaisons hydrogène. Ce sont des composés très stables vis-à-vis d'autres réactifs chimiques, de l'oxydation et de la réduction. La découverte des nombreuses propriétés des triazoles a suscité un grand intérêt dans l'industrie chimique et pétrochimique.



Figures I-18 : Structures des triazoles et de tétrazole.

Plusieurs dérivés du triazole et tétrazole ont été synthétisés et évalués comme inhibiteurs de corrosion. Rahmouni et coll. [153] ont étudié l'efficacité inhibitrice du 3-méthyl-1,2,4-triazole-5-thione (MTS) en milieu NaCl 3% en présence de 1 ppm d'ions

sulfures. Ils ont montré que la molécule agit en tant qu'inhibiteur mixte en inhibant à la fois la réaction cathodique et anodique. L'efficacité inhibitrice atteint 90 % pour une concentration de 10 mmol.L⁻¹. L'analyse de surface par EDS montre la présence d'inhibiteur à la surface. Le 3-amino-1,2,4-triazole (ATA) est parmi les inhibiteurs les plus utilisés contre la corrosion du cuivre. À partir des mesures gravimétriques par la microbalance à cristal de quartz, les courbes de polarisation et la spectroscopie d'impédance électrochimique, Trachli dans sa thèse [162] a testé l'effet inhibiteur d'ATA et de bitriazole. Elle a constaté que ces derniers sont des inhibiteurs anodiques et agissent en formant un film de complexe Cu-inhibiteur plus ou moins compact et protecteur. L'ATA qui a été testé à différentes concentrations révèle une diminution de la vitesse de corrosion du cuivre sans changement du mécanisme de dissolution. Il présente un effet protecteur plus important à 10⁻² M qu'à 10⁻¹ M. Néanmoins, l'auteur ne tente pas d'expliquer ce résultat. Parallèlement à cette étude, Finšgar et coll. [163] ont étudié l'interaction entre le BTA ou l'ATA avec le cuivre en milieu NaCl 3%. La comparaison des résultats montre que les mécanismes d'inhibition sont différents. Le BTA présente une efficacité durable tandis que le film formé avec l'ATA est moins adhérent et se dissout avec le temps. Sherif et coll. [164-168] ont également étudié l'efficacité inhibitrice du ATA et d'autres molécules azoliques à savoir le 5-phényl-4H-1,2,4-triazole-3-thiol (PTAT), le 5-(3-aminophényl)-tétrazole (APT) et le 3-amino-5-mercaptop-1,2,4-triazole (AMTA). Ils ont montré que tous les composés agissent comme des inhibiteurs mixtes. Les molécules s'adsorbent pour former un complexe avec les ions Cu⁺. Ces chélates stables et protecteurs bloquent l'action des espèces agressives de la solution. L'augmentation de leurs concentration jusqu'à 5 mmol.L⁻¹ améliore significativement la protection apportée au matériau. Ainsi, un temps d'immersion long est nécessaire pour obtenir une efficacité maximale. Il apparaît que le APT est cependant le meilleur de tous, l'efficacité atteint 99 % après 24 heures tandis que le PTAT a montré une efficacité inhibitrice égale à 99 % après 100 heures d'immersion pour une concentration de 15 mmol.L⁻¹. Très récemment, Li et coll. [169] ont étudié l'inhibition de la corrosion du cuivre en présence de deux fongicides dérivés de 1,2,4-triazole à savoir le (2-(4-chlorophényl)-2-(4H-1,2,4-triazole-1-yl-méthyl)hexaenitrile nommé myclobutanil et le (RS)-2-(2,4-dichlorophényl)-1-(4H-1,2,4-triazole-4-yl)hexan-2-ol nommé hexaconazole. Les auteurs ont montré que les deux molécules sont chimiquement adsorbées à la surface du métal selon une isotherme de Langmuir. Cependant, les deux fongicides testés sont beaucoup moins efficaces en milieux acide et alcalin qu'en milieu neutre et qu'une augmentation de la température accélère la vitesse de la corrosion. Hu et coll. [170] ont été également intéressés par l'étude de l'inhibition de la corrosion de cuivre dans NaCl 3,5% par deux autres

fongicides dérivés de 1,2,4-triazole. Les fongicides testés sont le (E)-1-(2,4-dichlorophényl)-4,4-diméthyl-2-(1,2,4-triazole-1-yl)-1-pentenyl-3-ol nommé diniconazole et le 1-(4-chlorophénoxy-3,3-diméthyl-1-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanone nommé triadinéfone. Les courbes de polarisation montrent que les deux molécules sont des inhibiteurs mixtes avec une prédominance anodique. Ils ont montré aussi que les composés sont chimiquement adsorbés à la surface du métal suivant l'isotherme de Langmuir. Zucchi et coll. [171] ont étudié le comportement du tétrazole et de ses dérivés en milieu NaCl 0,1 M pour des pH variant de 4 à 8. Ces auteurs ont montré que les tétrazoles contenant un groupement phényle sont plus efficaces. C'est le caractère hydrophobe de ce groupement ainsi que les liaisons insaturées du cycle aromatique qui sont à l'origine de la protection contre la corrosion. Ils ont aussi remarqué que l'efficacité inhibitrice est affectée par une diminution de pH. Le tétrazole et ses dérivés présentent une efficacité relativement faible en milieu acide. D'autre part, Fonsati et coll. [172] ont comparé l'effet protecteur de BTA avec 5-mercapto-1-phényl-tétrazole et 1H-1,2,3-triazolepyridine en milieu NaCl 0,1 M. L'étude par la voltammétrie cyclique, la microbalance à cristal de quartz et l'infrarouge montre que le BTA est le meilleur inhibiteur.

D- Thiazoles et Thiadiazoles

Les thiazoles et thiadiazoles sont des hétérocycles à cinq atomes dont l'un est un atome de soufre et un ou deux autres atomes d'azote. Ce sont des dérivés sulfurés des azoles. Il existe quatre isomères de position des thiadiazoles (figure I-19). Ces composés sont aromatiques et possèdent des propriétés inhibitrices de corrosion importantes grâce à la présence d'un atome de soufre.

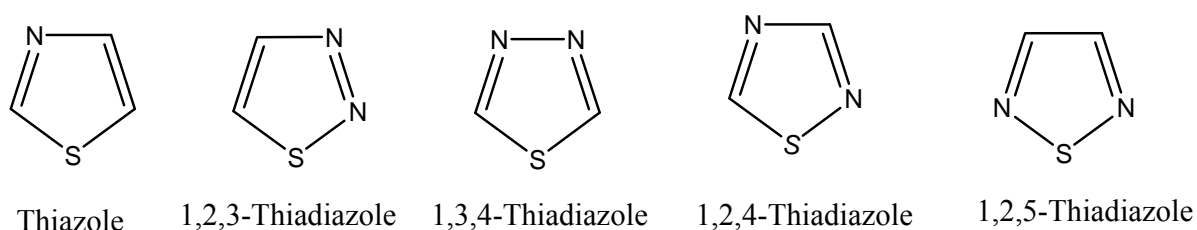


Figure I-19 : Structures de thiazole et des thidiazoles.

Récemment, de nouveaux inhibiteurs organiques dérivés de thiazoles et thidiazoles ont été synthétisés et qui présentent une efficacité inhibitrice significative. Ammeloot et coll. [114,139] ont étudié l'effet de mercaptobenzothiazole (MBT) sur l'inhibition de la corrosion du cuivre en milieu NaCl 3%. Ils ont montré que la meilleure résistance à la corrosion est obtenue pour une concentration de 10 mmol.L⁻¹. Pour une concentration plus élevée (1 mol.L⁻¹

¹) l'inhibiteur perd ses propriétés inhibitrices au-delà de 23 heures. Selon ces auteurs, les ions Cl^- empêchent l'adsorption de MBT sur la surface de l'électrode. Ils ont montré que le mécanisme d'inhibition de MBT est similaire à celui de BTA, cependant, le BTA est l'inhibiteur le plus efficace comparé au MBT. Sherif et coll. [173,174] ont également étudié l'efficacité inhibitrice des dérivés thiadiazoles à savoir le 2-amino-5-éthyl-1,3,4-thiadiazole AETDA et le 2-amino-5-(éthylthio)-1,3,4-thiadiazole (ATD). Les deux inhibiteurs ont montré une meilleure efficacité inhibitrice en milieu oxygéné. Cependant, une concentration de 5 mmol.L^{-1} et un temps d'immersion supérieure à 10 jours sont nécessaires pour obtenir une efficacité maximale. Les analyses par microscope électronique à balayage MEB et EDS indiquent que les deux composés s'adsorbent à la surface en formant une couche protectrice. Par ailleurs, Blajiev et Hubin [175] ont étudié le comportement du cuivre en présence du 2-méthyl-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole (MMTD), du 2-amino-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole (AMTD) et du BTA en milieu NaCl 0,5 M en utilisant une électrode tournante de 1000 tpm. Ils ont montré que ces deux inhibiteurs présentent une bonne efficacité comparé à celle du benzotriazole. Selon ces auteurs, le MMTD est recommandé pour des applications dans des milieux chlorurés car il présente une grande stabilité pour une concentration de 1 mmol.L^{-1} .

E- Imidazoles et benzimidazoles

L'imidazole noté IMD est un hétérocycle pentagonal à deux atomes d'azote en position 1 et 3 (figure I-20). Le benzimidazole noté BIMD est un composé organique hétérocyclique qui contient deux centres actifs N dans le cycle imidazole (figure I-20).

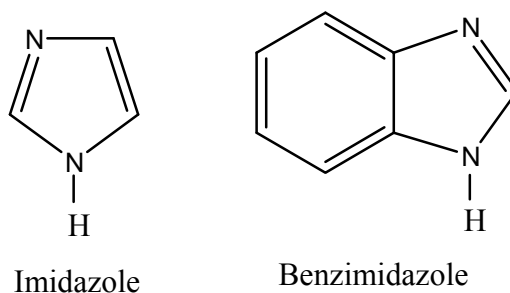


Figure I-20 : Structures chimiques de l'imidazole et de benzimidazole.

L'imidazole et ses dérivés ont été largement étudiés. Dans le but d'établir une corrélation entre la structure moléculaire des dérivés de l'imidazole et l'efficacité inhibitrice, Otmačić et coll. [176-179] ont évalué les efficacités inhibitrices de l'imidazole et ses dérivés en milieu NaCl 3%. Ils ont montré que ces molécules sont physiquement adsorbées à la surface du métal suivant l'isotherme de Freundlich. Parmi ces composés le 4-méthyl-1-phénylimidazole est avéré le meilleur inhibiteur de cette famille. Ils ont constaté que l'efficacité inhibitrice

dépend de la température, l'adsorption étant maximale pour une température de 25 °C. Ils ont également remarqué que l'efficacité de l'inhibiteur est affectée par une diminution du pH. Elle est de 20 % en milieu HCl 0,5 M et 92 % en milieu NaCl 0,5 M, à 1 heure d'immersion [179]. Le tracé des courbes de polarisation montrent que ce sont des inhibiteurs cathodiques en milieu acide et anodiques en milieu neutre. Ils ont également montré que les deux molécules inhibitrices forment un complexe avec l'ion Cu^+ . Ces études montrent que la formation de la couche protectrice dépend fortement de la structure des imidazoles. La substitution de l'imidazole par un groupement phényle entraîne une augmentation de leur action inhibitrice. Ainsi, la position du groupement méthyle dans la structure de phényle-imidazole joue un rôle important, la présence de ce dernier en position para produit une couche adhérente à la surface du cuivre. Cependant, le BTA reste le meilleur inhibiteur. Le 2-mercaptobenzimidazole (MBIH) a été largement étudié en inhibition de la corrosion du cuivre. L'adsorption de cet inhibiteur sur la surface du cuivre en milieu NaCl neutre conduit à la formation d'un film protecteur. Il a été montré que la présence de films d'oxyde de cuivre est un facteur important dans le mécanisme de protection par le MBIH. Cependant, d'autres auteurs ont montré que le MBIH en milieu aéré peut s'adsorber sur une surface de cuivre décapée par un acide pour former le Cu-MBIH [180]. Trachli [162] a également étudié le pouvoir protecteur de MBIH contre la corrosion du cuivre en milieu NaCl 3% aéré. Les résultats obtenus montrent que la molécule MBIH limite notablement la dissolution du cuivre. Un film mince recouvre la surface et la résistance de film augmente avec le temps pour atteindre une valeur stationnaire après 20 h d'immersion. Sherif [181] a étudié le pouvoir protecteur du 2-amino-5-(éthylthio)-1,3,4-thiadiazole (ATD) dans des solutions oxygénée, aérée et désaérée de NaCl 3%. Le ATD à caractère mixte inhibe les réactions anodique et cathodique dans les différents milieux selon l'ordre : oxygéné > aéré > désaéré.

F- Pyrazoles

Le pyrazole est un hétérocycle aromatique caractérisé par une structure de cycle à cinq avec trois atomes de carbones et deux atomes d'azote en position adjacente (figure I-21).

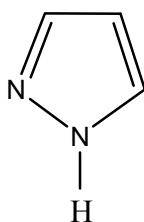
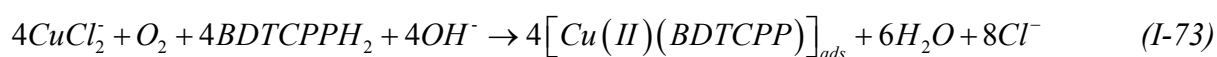


Figure I-21 : Structure chimique de pyrazole

Dafali et coll. [182] ont étudié le comportement du cuivre en présence de différents pyrazole en milieu NaCl 3%. Les pyrazoles testés sont le N,N-bis(3,5-diméthylpyrazol-1-ylméthyl) butylamine (bipy1), le N,N-bis(3,5-diméthylpyrazol-1-ylméthyl)allylamine (bipy2), le N,N-bis(3,5-diméthylpyrazol-1-ylméthyl)éthanolamine (bipy3), le N,N-bis(3,5-diméthylpyrazol-1-ylméthyl)cyclohexylamine (bipy4), le N,N-bis(3-carbométhoxy-5-méthylpyrazol-1-ylméthyl) cyclohexylamine (bipy5) et le N,N-bis(3-carboéthoxy-5-méthylpyrazol-1-ylméthyl)cyclohexyl amine (bipy6). Les auteurs ont montré que les pyrazoles sont chimiquement adsorbés à la surface du cuivre. La présence de cinq centres actifs d'azote et les électrons π provenant des doubles liaisons ont augmenté leur efficacité vis-à-vis de la corrosion. L'effet du 1,5-bis(4-dithiocarboxylate-1-dodécyl-5-hydroxy-3-méthyl-pyrazolyl)pentane sur l'inhibition de la corrosion du cuivre en milieu NaCl 3,5% a été étudié par Vera et coll. [183]. Ils ont montré que ce composé agit comme un inhibiteur mixte. Son efficacité est due à la formation d'un complexe Cu(II)-inhibiteur, le cuivre (I) est oxydé en Cu(II) en présence de l'oxygène dissous et interagit avec l'inhibiteur selon le mécanisme suivant :



G- Benzoxazoles

Le benzoxazole est un composé hétérocyclique aromatique à deux éléments (N et O) qui constituent deux centres actifs (figure I-22).

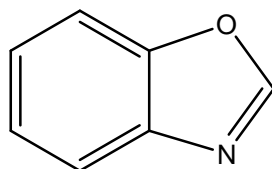


Figure I-22 : Structure chimique de benzoxazole

L'effet du 2-mercaptobenzoxazole (MBO) sur la corrosion du cuivre en milieu NaCl 3% a été étudié par Yan et coll. [184] ainsi que par Ammeloot [114]. D'après Yan et coll., ce composé est un bon inhibiteur et son efficacité atteint une valeur de l'ordre de 99 % pour une concentration de 10^{-3} M et après 20 heures d'immersion. L'analyse *in situ* par microscope électronique à balayage MEB a montré que le film formé est tridimensionnel. L'analyse *ex situ* par XPS indique que le MBO réagit avec les espèces cuivreuses pour former des complexes cuivreux insolubles dans l'eau. La caractérisation de surface par FT-IR montre que le MBO est physiquement adsorbé à la surface du cuivre nu. Cependant, Ammeloot a montré que l'inhibiteur est formé sur une surface d'oxyde et qu'il est moins efficace que le BTA.

Enfin, d'autres composés organiques présentent également un effet protecteur contre la corrosion du cuivre en milieu chlorure neutre [185-212]. Cependant, leur efficacité inhibitrice reste modeste.

Antonišević et coll. [213] ont montré que les inhibiteurs recommandés en milieu chlorure neutre sont le benzotriazole, les phényles dérivés de tétrazole, les bipyrazoles et le 2-méthyl-5-mercapto-1,3,4-thiadiazole.

2-3 Étude de l'inhibition de corrosion du cuivre en milieu Na_2SO_4 0,5 M

A- Benzotriazole et ses dérivés

Peu d'études concernent l'inhibition de la corrosion du cuivre par le benzotriazole en milieu sulfate de sodium. Le Gal La Salle-Molin a étudié [27] l'effet inhibiteur de corrosion de BTA en milieu Na_2SO_4 0,1 mol.L⁻¹. Il a montré que le BTA est un inhibiteur mixte, qui inhibe à la fois la réduction de l'oxygène dissous et l'oxydation du cuivre. Une concentration de 10⁻⁴ mol.L⁻¹ suffit à assurer une protection d'au moins 9 mois. En revanche, une concentration de 10⁻⁵ mol.L⁻¹ est incapable de protéger le métal contre la corrosion. Le film commence à se détériorer au bout de 42 jours en présence de BTA. Cependant, Frignani et coll. [214] ont montré par spectroscopie d'impédance électrochimique que la concentration 10⁻⁴ M annule complètement l'efficacité inhibitrice de BTA après 24 heures d'immersion. La résistance de polarisation en présence de l'inhibiteur est similaire à celle obtenue dans l'électrolyte seul. De plus, l'épaisseur de la couche de BTA est de 9 Å, elle est de 180 Å pour une concentration de 1 mmol.L⁻¹ ou 10 mmol.L⁻¹. Les propriétés inhibitrices du BTA vis-à-vis de la corrosion du cuivre en milieu sulfate de sodium proviennent de la possibilité de formation d'un composé insoluble avec le cuivre(I). Le Gal La Salle-Molin [27] a également étudié le pouvoir protecteur de BTA et de tolyltriazole (TTA) dérivé de benzotriazole dans Na_2SO_4 10⁻¹ mol.L⁻¹. Les deux inhibiteurs étudiés présentent donc des propriétés inhibitrices remarquables vis-à-vis de la corrosion du cuivre. L'influence de la concentration en inhibiteur est beaucoup plus importante dans le cas du TTA que dans le cas du BTA. En effet, la concentration minimale de BTA à utiliser pour assurer une protection durable du cuivre se situe vers 10⁻⁴ mol.L⁻¹. Pour arriver à une même protection avec le TTA, une concentration de 10⁻³ mol.L⁻¹, soit 10 fois plus élevée, est nécessaire. Bien que plusieurs auteurs préconisent la substitution d'un groupement donneur sur le benzotriazole pour renforcer les propriétés inhibitrices de celui-ci, le benzotriazole paraît un meilleur inhibiteur de la corrosion du cuivre que le tolyltriazole. Youda et coll. [215] ont comparé l'effet inhibiteur de BTA avec ses dérivés à savoir les 1 et 4-hydroxybenzotriazole (BTAOH) en milieu sulfate neutre. Les

résultats expérimentaux ont montré que le 4-BTAOH avait des propriétés meilleurs que le BTA alors que le 1-BTAOH était en revanche un inhibiteur médiocre. La substitution par un groupement OH à effet inductif attracteur pour l'hydrogène du noyau benzénique renforce le pouvoir inhibiteur. Les auteurs attribuent donc cet effet au renforcement de la structure polymère du film protecteur $\left[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{N}_3) \right]_n$ grâce à l'existence de liaisons hydrogène. Le 4-BTAOH forme un complexe à structure bi ou tridimensionnel, ce qui renforce son efficacité contre la corrosion du cuivre. D'autre part, Frignani et coll. [214,216] ont étudié l'effet inhibiteur de BTA et ses dérivés en milieu Na_2SO_4 0,1 M à pH = 2,5. Les dérivées de BTA testés sont le 5-méthylbenzotriazole (C_1 -BTA), le 5-butylbenzotriazole (C_4 -BTA), le 5-hexylbenzotriazole (C_6 -BTA), le 5-octylbenzotriazole (C_8 -BTA) et le 5-dodécylbenzotriazole (C_{12} -BTA). Ils ont montré que le 5-hexyl-BTA noté C_6BTA assure une meilleure protection; ce qui a été démontré précédemment en milieu chlorure neutre. Le C_{12} -BTA ne présente aucune propriété inhibitrice. Ceci est semble-t-il dû à l'insolubilité de ce dernier dans le milieu corrosif. La présence d'un groupement inductif donneur à caractère hydrophobe améliore l'efficacité du processus d'inhibition du cuivre. Cependant, le C_{12} -BTA ne présente aucune propriété inhibitrice. Ceci est semble-t-il dû au fait de l'insolubilité de ce dernier dans le milieu corrosif. Par ailleurs, Aramaki et coll. [217] ont étudié l'efficacité inhibitrice de benzotriazole, du 5-méthyle, du 5-chloro et du 5-nitro dérivés de benzotriazole sur le cuivre dans une solution contenant 0,5 M de Na_2SO_4 à pH = 7. Ils ont montré que les propriétés inhibitrices des différents composés testés dépendent fortement de la nature du substituant relié au benzotriazole. Le 5-Cl-BTA est le meilleur inhibiteur. Il forme un complexe polymérique chimisorbé $\left[\text{Cu}(\text{Cl-BTA}) \right]_n$ à cause de la faible pKa de Cl-BTA et la facilité de dissociation de cette molécule en anion. Huynh et coll. [218] ont étudié l'efficacité de BTA et d'un mélange d'ester dérivés de benzotriazole à savoir les 4 et 5 carboxybenzotriazole d'octyle (4-CBTA-OE) et (5-CBTA-OE) sur le cuivre dans une solution Na_2SO_4 0,5 M aérée. L'efficacité est maximale ($E = 98\%$) pour un pH très acides (voisin de 0) et médiocre ($E = 75\%$) pour un pH = 8. Un temps d'immersion de 10 jours est nécessaire pour obtenir une efficacité maximale. Selon ces auteurs, le mélange d'esters est plus efficace sur le cuivre en milieu acide comparé au BTA. L'efficacité du BTA est de 50 % dans les mêmes conditions. Les auteurs ont mis en évidence par spectroscopie Raman que la molécule est chimisorbée en milieu acide tandis qu'elle forme un complexe polymère en milieu alcalin. Huynh et coll. [219] ont également étudié le comportement du cuivre en présence d'une série des esters alkyles (méthyle, butyle, hexyle, octyle) dérivés de carboxybenzotriazole (CBTA).

L'efficacité inhibitrice varie selon la concentration, le temps d'immersion et le pH de la solution. De plus, les propriétés inhibitrices des différents carboxybenzotriazoles dépendent fortement de la nature de la chaîne alkyle. Pour un $\text{pH} \approx 0$, l'efficacité évolue selon l'ordre : octyle > hexyle > butyle > méthyle. Ceci explique que les alkyles à effet inductif donneur renforcent l'inhibition. À des $\text{pH} > 8$, l'ordre est inversé, en milieu alcalin, l'effet inductif donneur des alkyles défavorise le composé cuivreux.

B- Triazoles et tétrazoles

El-Naggar [220] a étudié l'inhibition de la corrosion du cuivre en présence de bis-(4H-5-hydroxy-1,2,4-triazol-3-yl)méthane noté BHTAM. Les courbes de polarisation enregistrées en milieu neutre contenant 0,5 M de Na_2SO_4 et l'inhibiteur montrent que ce composé est un inhibiteur mixte avec une prédominance anodique. La molécule inhibitrice forme un complexe insoluble $[\text{Cu}(I) - \text{BHTAM}]$ sur une surface d'oxyde de cuivre qui précipite. D'autre part, Szöcs et coll. [221] ont étudié l'effet inhibiteur du 5-mercapto-1-phényltétrazole noté (5-McphTT) dans 0,1 M Na_2SO_4 à $\text{pH} = 2,95$ pour différentes concentrations. La présence du groupement thiol et les électrons donneurs de l'atome d'azote jouent un rôle important dans le processus d'adsorption. Ils ont montré par STM et SEM que la présence de 0,5 mmol.L^{-1} de l'inhibiteur engendre la formation d'une monocouche adsorbée qui limite la pénétration des espèces agressives et des molécules d'eau.

C- Thiazoles

Vastag et al. [222] ont testé l'inhibition de la corrosion du cuivre en milieu Na_2SO_4 0,1 M par les dérivés de thiazole à savoir les 5-benzylidène-2,4-dioxotétrahydro-1,3-thiazole (BDT), 5-(4'-isopropylbenzylidène)-2,4-dioxotétrahydro-1,3-thiazole (IPBD), 5-(3'-thénylidène)-2,4-dioxotétrahydro-1,3-thiazole (TDT) et 5-(3',4'-diméthoxybenzylidène)-2,4-dioxotétrahydro-1,3-thiazole (MBDT). L'étude par spectroscopie d'impédance électrochimique montre que le IPBD est le plus efficace, la surface est couverte par une couche d'inhibiteur. La présence d'un groupement isopropyle à caractère hydrophobe a augmenté l'efficacité.

D- Autres inhibiteurs de corrosion

Très peu d'études concernent l'inhibition de la corrosion du cuivre en milieu sulfate neutre. Fiaud [79] a étudié l'action de la cyclohexylamine sur le cuivre. Selon lui, la molécule contribue au renforcement de la couche d'oxyde protectrice par formation d'un complexe de

type $Cu(WNH_2)_x^{2+}$. Scendo [223,224] a étudié l'effet de la purine (PU) et de l'adénine (AD) sur la corrosion du cuivre en milieu Na_2SO_4 0,5 M à des pH de 6,8 et 1. Il a montré que le mécanisme d'inhibition est sensible au pH. Scendo montre, par microbalance à cristal de quartz, que les deux inhibiteurs interagissent sur des couches d'oxydes de cuivre, à pH 6,8 et propose le mécanisme suivant :



En présence de l'adénine et de purine, une couche protectrice est formée :



Cependant à pH 1, les deux molécules s'adsorbent directement sur le cuivre suivant la réaction :



L'auteur a montré que les deux inhibiteurs sont adsorbés suivant l'isotherme de Langmuir.

Par ailleurs, Stein et coll. [225] ont examiné l'action inhibitrice de l'heptanoate de sodium $CH_3-(CH_2)_5-COONa$ noté NaC_7 sur la corrosion du cuivre dans Na_2SO_4 0,1 M en milieu désaéré, à pH = 8 et pour une concentration de 0,08 mol.L⁻¹ en inhibiteur. L'analyse *in situ* par ellipsométrie a montré la formation d'une couche duplexe de $Cu(C_7)_2$ et de $Cu(OH)_2$. Rocca et coll. [226] ont également examiné l'action inhibitrice de NaC_7 sur la corrosion du cuivre dans Na_2SO_4 0,1 M aéré. Selon la concentration en inhibiteur et le pH de la solution, le NaC_7 forme une couche protectrice. Il apparaît que cette molécule n'apporte aucune efficacité inhibitrice à des pH 5,7 et 11. Alors à pH 8 et pour une concentration de 0,08 mol.L⁻¹ en NaC_7 une couche protectrice est formée. Les résultats de l'analyse de surface par AFM ont montré la présence d'une couche constituée d'heptanoate de cuivre $Cu(CH_3-(CH_2)_5-COO)_2$. Petkova et coll. [227] ont étudié l'inhibition de la corrosion du cuivre en présence de gamma-pyrodiphénone noté γPD . Les courbes de polarisation tracées en milieu Na_2SO_4 0,1 M en présence de γPD montrent que le composé est un inhibiteur mixte. L'efficacité atteint une valeur de 96%. Les auteurs ont mis en évidence par les analyses de surface par XPS que la γPD renforce l'effet protecteur de la couche d'oxyde de cuivre. La formation d'un film polymérique se fait en deux étapes. Tout d'abord, l'adsorption de γPD et puis la formation d'un polymère par coordination de γPD avec le Cu_2O . Très récemment, Hamed [228] a étudié l'efficacité de folate de potassium (2-10 mmol.⁻¹) sur le cuivre dans une solution neutre contenant 1 M de Na_2SO_4 . Il a montré par les courbes de polarisation que le composé est un inhibiteur anodique,

en déplaçant le potentiel de corrosion vers des potentiels plus positifs. L'efficacité dépend de la concentration de l'inhibiteur en solution. Plus celle-ci est grande et plus l'efficacité est importante. Par ailleurs, elle diminue en augmentant la concentration de Na_2SO_4 et la température de travail. Selon l'auteur, la molécule est adsorbée à la surface du cuivre suivant l'isotherme de Flory-Hygrins. Shaban et coll. [187] ont étudié l'effet inhibiteur du dibenzylsulfoxide (DBSO) dans Na_2SO_4 0,1 M à $\text{pH} = 3$. La masse estimée du cuivre est de $152 \mu\text{m}/\text{an}$ en présence de DBSO. Elle est de $710 \mu\text{m}/\text{an}$ en absence de l'inhibiteur ce qui donne une efficacité de 80%. L'analyse *in situ* par AFM révèle la formation d'une couche insoluble par conversion de DBSO en dibenzylsulfide (DBS).

Conditions et techniques expérimentales

Ce chapitre a pour but de présenter les conditions de travail ainsi que les différentes méthodes expérimentales, électrochimiques et d'analyses utilisées dans cette étude.

1- Conditions de travail

1-1- Matériau

Le matériau utilisé est du cuivre de grande pureté 99,999 % (Goodfellow). La microstructure du métal a été révélée après polissage au papier abrasif (SiC, grade 1200, 2800, 4000), suivi d'un polissage à l'alumine (0,3 μm), d'un rinçage sous ultrason dans l'éthanol, puis d'un rinçage à l'eau désionisée, et enfin un séchage sous flux d'azote ultrapur. La micrographie et l'analyse EDS présentées sur la figure II-1 confirme que l'électrode de cuivre est de grande pureté.

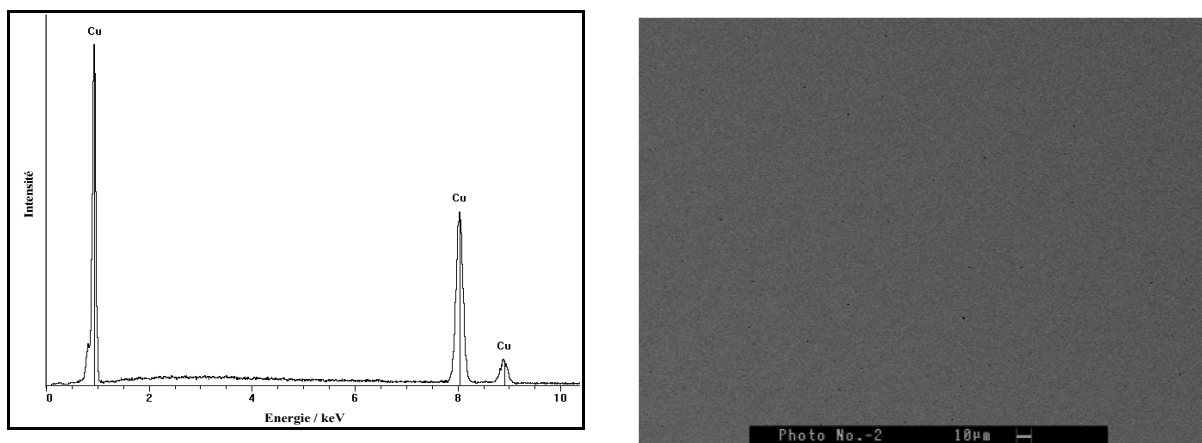


Figure II-1 : observation au MEB et analyse EDS de l'électrode de cuivre.

L'électrode de cuivre est fabriquée à partir d'un barreau cylindrique de cuivre de 9 mm de diamètre recouverte latéralement d'une couche de peinture cataphorétique (PGGW975 + G323), ce qui permet de délimiter une section plane (surface étudiée) et qui évite toute infiltration d'électrolyte. L'électrode est ensuite enrobée dans une résine époxy, seule la section droite est en contact avec l'électrolyte. L'ensemble est fixé sur un montage d'électrode à disque tournant (EDT). La vitesse de rotation permet de contrôler les conditions hydrodynamiques de l'électrode de travail. La majeure partie de l'étude a été réalisée avec une vitesse de rotation de 1000 tours par minute (tpm). Certains essais ont été réalisés à des vitesses de rotation variant de 200 à 3600 tpm afin d'étudier l'influence du transport de matière sur les réactions électrochimiques.

1-2 Cellule et montage

Les mesures électrochimiques ont été réalisées avec un montage classique à trois électrodes (figure II-2) placé dans une cage de Faraday de manière à minimiser le bruit électrique et les interférences magnétiques. La contre électrode est une grille de platine. Deux types d'électrodes de référence ont été utilisées : une électrode au calomel saturée (ECS) pour le milieu NaCl 3% (ECS : $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}$; $E_{\text{réf}} = 0,241 \text{ V/ENH}$ (électrode normale à hydrogène) et une électrode de sulfate (ESS) pour le milieu Na_2SO_4 (0,5 M) (ESS : $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$ saturée; $E_{\text{réf}} = 0,658 \text{ V/ENH}$).

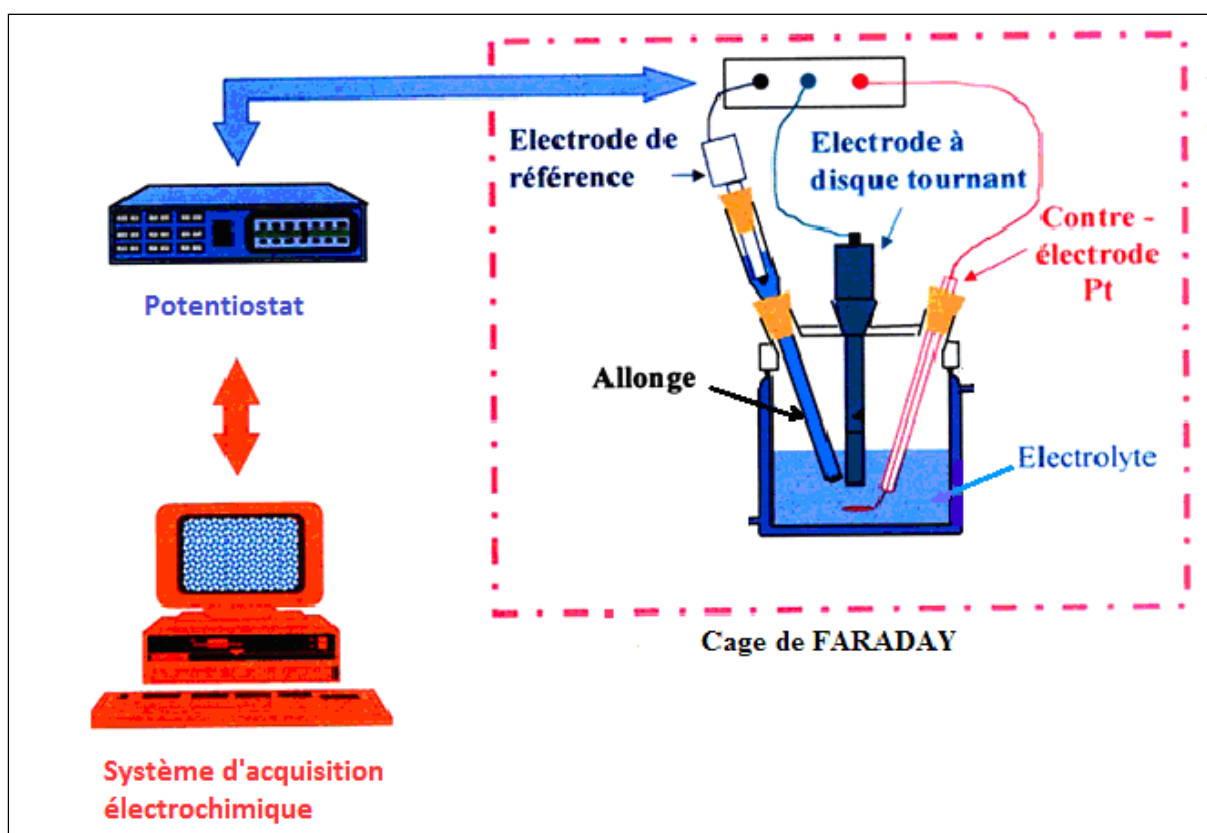


Figure II-2 : dispositif expérimentale (montage à trois électrodes).

Toutes les mesures électrochimiques ont été réalisées avec un potentiostat Gamry modèle PC4/300, piloté par un ordinateur. Cet appareil à très haute impédance d'entrée permet d'imposer un potentiel entre le matériau à étudier et l'électrode de référence. Plus exactement, l'équipement électronique qui le constitue comporte un circuit de mesure du potentiel de l'électrode étudiée par rapport à l'électrode de référence (circuit à très faible courant de mesure) et un circuit assurant la circulation du courant, entre l'électrode étudiée et la contre électrode. Un schéma de principe est représenté sur la figure II-3.

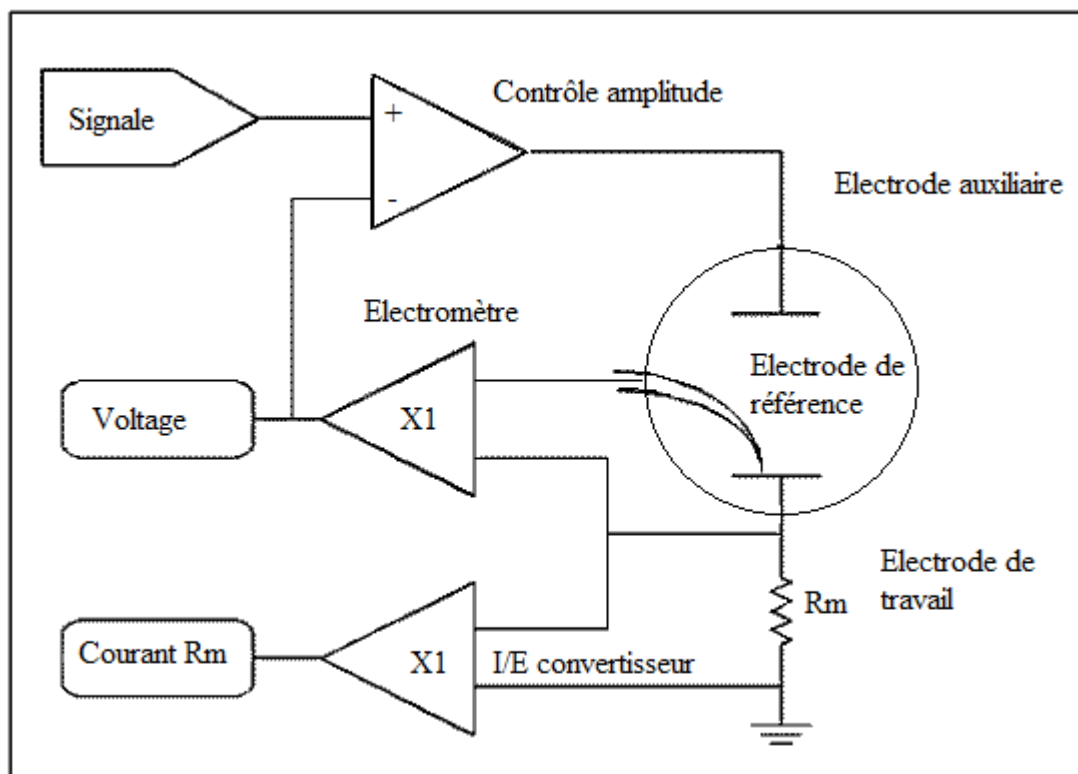


Figure II-3 : Schéma de principe du potentiostat Gamry.

Afin d'obtenir des résultats fiables et reproductibles, l'électrode de travail subit avant chaque essai un prétraitement qui consiste en un polissage de la surface de l'électrode au papier abrasif de granulométrie de plus en plus fine (SiC 600, 1200, 2800 et 4000), suivi d'un rinçage à l'eau désionisée puis d'un séchage. L'échantillon est alors fixé sur l'EDT puis immergé rapidement dans l'électrolyte.

1-3 Électrode tournante

L'électrode à disque tournant introduite dans les années quarante par Levich est une méthode capable de générer des courants stationnaires de diffusion. Le principe est basé sur le fait que la rotation d'un cylindre autour de son axe de symétrie entraîne sur une électrode disque un flux contrôlé du liquide dans lequel il est immergé [229] (figure II-4). Ce mouvement hydrodynamique permet de contrôler l'épaisseur de la couche de diffusion en fonction de la vitesse angulaire de l'électrode (équation II-1). L'intérêt réside dans le fait que l'état stationnaire est atteint rapidement et que les mesures peuvent être effectuées avec une bonne précision.

$$\delta = 1.61 D^{1/3} \Omega^{1/2} \nu^{1/6} \quad (III-1)$$

Avec:

δ : épaisseur de la couche de diffusion,

D : coefficient de diffusion,

Ω : vitesse de rotation de l'électrode,

ν : viscosité.

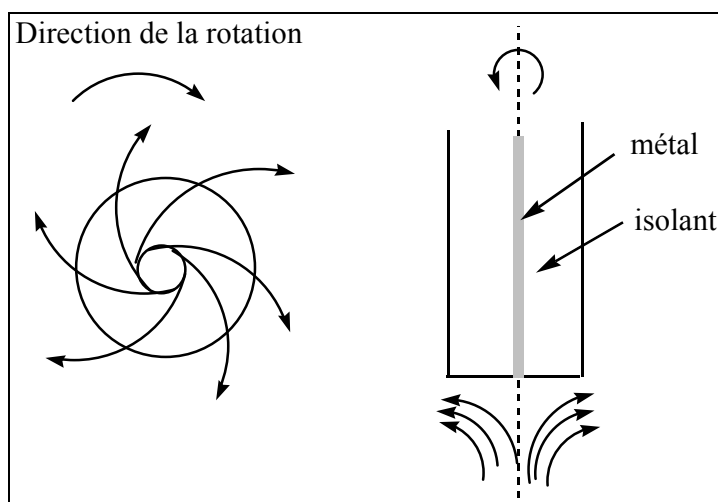


Figure II-4 : schéma d'une électrode à disque tournant et les lignes de courant induites par la rotation.

1-4 Électrolytes

Deux solutions différentes ont été utilisées : une solution NaCl 3% préparée à partir de NaCl pur (Prolabo) et d'eau désionisée, et une solution Na₂SO₄ 0,5 M préparée à partir de Na₂SO₄ anhydre (Prolabo) et d'eau désionisée.

Pour l'étude du comportement de la corrosion du cuivre en milieu chlorure neutre, les mesures ont été faites en milieu aéré ou désaéré. Pour les solutions désaérées, l'oxygène dissous a été éliminé par un bullage d'argon ultrapur. Le bullage est réalisé dans la solution jusqu'à désaération, puis seul un ciel d'argon est maintenu au cours de l'essai, afin d'éviter toute interférence sur la convection générée par le bullage.

Le pH de la solution NaCl 3% est compris entre 6 et 7 en l'absence de l'inhibiteur et de 3-4 en présence d'inhibiteur. Il a été ajusté avec de la soude pour obtenir les valeurs de 7 et 12 et avec de l'acide chlorhydrique pour obtenir la valeur de 1. Une solution Na₂SO₄ 0,5 M sans modification du pH a été utilisée. Le pH de la solution Na₂SO₄ 0,5 M est compris entre 5 et 6. Il diminue à 3-4 en présence d'inhibiteur.

1-5 Inhibiteur

L'inhibiteur testé est le bis-(4-amino-5-mercapto-1,2,4-triazol-3-yl)butane (noté BAMTB). C'est une molécule hétérocyclique qui possède deux parties distinctes : une composante hydrophobe qui est constituée par la chaîne alkyle (butyle) et une composante hydrophile polaire qui provient de deux groupements amines (NH_2) et de deux groupements mercapto (SH) (figure II-5). Ce composé peut s'adsorber à la surface du cuivre et former un film protecteur grâce à la présence des hétéroatomes (l'azote et le soufre) qui produisent une forte interaction avec le cuivre.

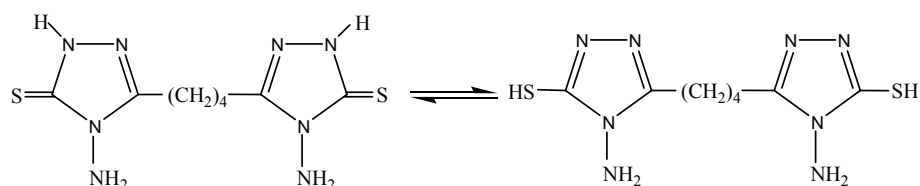


Figure II-5 : Structure tautomère de BAMTB.

Le BAMTB a été synthétisé selon le chemin réactionnel global décrit par le schéma présenté sur la figure II-6.

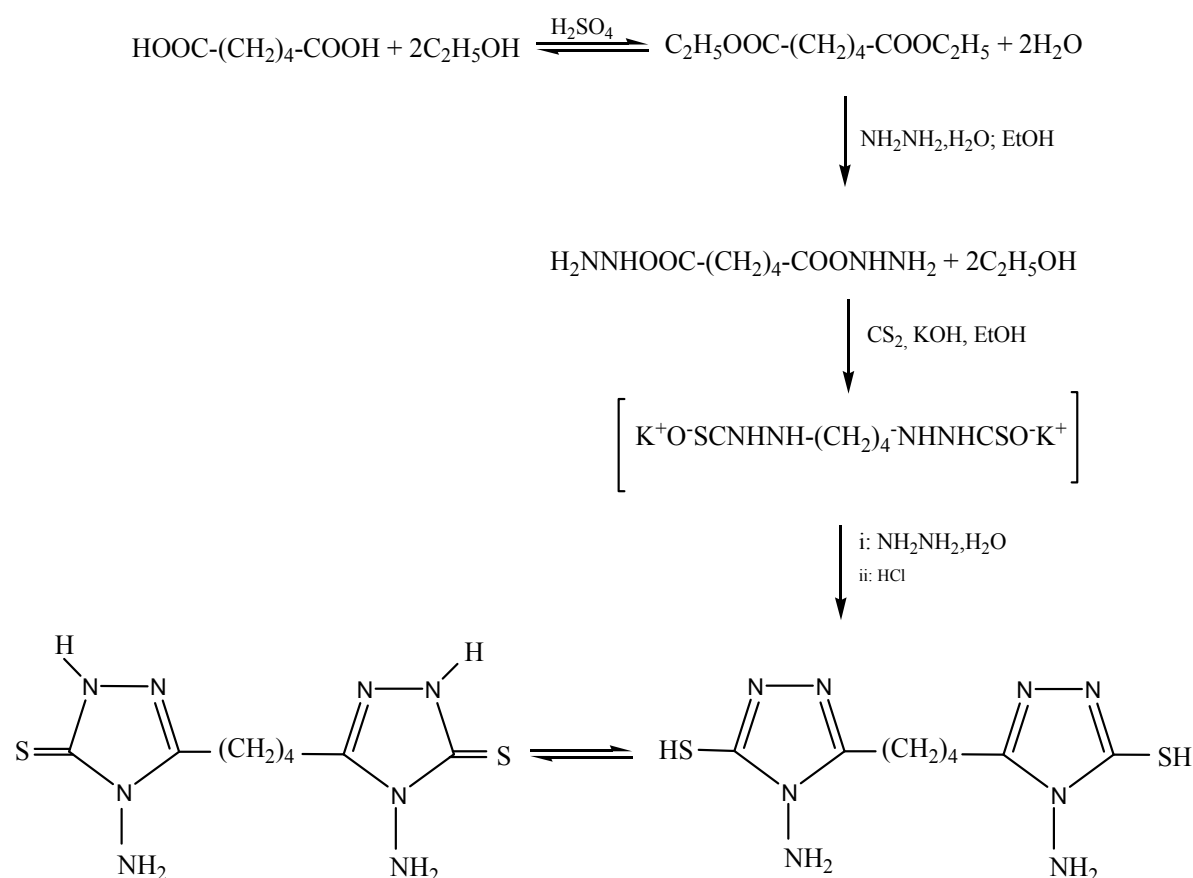


Figure II-6 : Schéma réactionnel global pour la synthèse du BAMTB.

A- Techniques d'analyse***Chromatographie sur couche mince***

Les chromatographies sur couche mince (CCM) ont été réalisées sur des plaques de verre recouvertes de gel de silice (63-200 μm , Kieselgel 60, Merck). Les chromatogrammes ont été révélés par l'iode.

Point de fusion

Les points de fusion ont été déterminés à l'aide d'un appareil Electrothermal 9100.

Spectroscopie infrarouge

Les spectres IR ont été enregistrés sous forme de pastille KBr dans un spectromètre Jasco V-530 entre 4000 et 400 cm^{-1} . Les fréquences d'absorption (ν) des groupements fonctionnels sont exprimées en cm^{-1} à leur maximum d'intensité.

Spectroscopie électronique

Les spectres UV. Vis. ont été enregistrés dans un spectromètre Split Beam (4418SPC) Zuzi entre 200 nm et 600 nm, en utilisant des cuves en quartz de 1 cm d'épaisseur.

Résonance Magnétique Nucléaire

Les spectres RMN ont été effectués à 25 °C sur un spectromètre Bruker AV 300. Les spectres ont été réalisés dans le DMSO- d_6 deutéré. Les déplacements chimiques (δ) des signaux sont exprimés en partie par millions (ppm) par rapport au tétraméthylsilane (TMS) utilisé comme référence interne. Les constantes de couplage (J) sont exprimées en Hertz (Hz). La multiplicité des signaux est indiquée comme suit : s : singulet, d : doublet, t : triplet, q (quadruplet), p : pentet, m : multiplet.

B- Synthèse des composés***B-1 Synthèse du 1,6-hexanedioate d'éthyle (adipate de diéthyle)***

(8,76 g, 0,1 mole) d'acide 1,6-hexanedioïque d'éthyle (acide adipique) sont dissouts dans 80 mL d'éthanol et 10 mL de toluène. On y ajoute et sous agitation magnétique, goutte à goutte 0,5 mL d'acide sulfurique concentré. Le mélange est porté à reflux à une température de 90 °C, pendant 04 heures. L'évolution de la réaction a été suivie par chromatographie sur couche mince (CCM). La solution est refroidie à la température ambiante, puis transvasée dans une ampoule à décanter, à laquelle on ajoute 50 mL d'eau glacée. Après agitation, on sépare la phase organique. La quantité du produit organique dissoute dans la phase aqueuse est récupérée par deux extractions successives en utilisant à chaque fois 10 mL de dichlorométhane. Les phases organiques sont rassemblées et lavées successivement avec une solution aqueuse à 5 % de NaHCO_3 jusqu'à pH = 7, avec de l'eau (2x50 mL) et enfin avec de

l'eau salée (100 mL). La phase organique est séchée sur du sulfate de sodium anhydre Na_2SO_4 , filtrée et évaporée à l'évaporateur rotatif pour donner 10,72 g d'une huile incolore.

R_f (acétone/cyclohexane 1/4) : 0,8

Rendement : 88 %.

IR (KBr), ν (cm^{-1}) : 3179-2850 (C-H aliph.), 1704 (C=O).

Le spectre infrarouge d'adipate de diéthyle indique l'apparition d'une bande aigue et intense centrée à 1704 cm^{-1} caractéristique du groupement carbonyle C=O et une bande large dans la région $3179\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$ attribuée à la liaison C-H aliphatique (figure A-1, annexe A).

UV (éthanol), λ_{max} nm (Lg ϵ) : 212 nm (1,45) et 258 nm (0,23)

Le spectre électronique montre deux maximums à 212 et 258 nm reflétant les transitions $n\text{-}\pi^*$ (figure B-1, annexe B).

RMN- ^1H (300 MHz, DMSO d_6), δ (ppm): 3,39 (s, 4H, $2\text{CH}_2\text{-}2,3$), 2,75 (s, 4H, $2\text{CH}_2\text{-}4,7$), 1,72 (s, 4H, $2\text{CH}_2\text{-}5,6$), 1,17 (s, 6H, $2\text{CH}_3\text{-}1,10$).

Le spectre RMN- ^1H indique quatre signaux correspondant aux protons aliphatiques des groupements $\text{-CH}_2\text{-}$, des singulets à 3,39, 2,75, 4,7 et 1,72 ppm. Un singulet à 1,17 relatif aux protons des deux méthyles (figure 1-C, annexe C).

RMN- ^{13}C (300 MHz, DMSO d_6), δ_c (ppm) : 174,32 ($2\text{C=O-}3,8$), 66,98 ($2\text{CH}_2\text{-}2,9$), 33,33 ($2\text{CH}_2\text{-}4,7$), 25,09 ($2\text{CH}_2\text{-}5,6$), 23,97 ($2\text{CH}_3\text{-}1,10$).

Le spectre RMN- ^{13}C présente quatre singulets à 174,32, 66,98, 33,33 et 25,09 ppm correspondant aux carbones de CH_2 . Un signal à 23,97 ppm relatif aux carbones des deux groupements méthyles (figure 1-D, annexe D).

B--2 Préparation de dihydrazide adipique

(2,02 g, 10 mmole) d'adipate de diéthyle sont dissouts dans 20 mL d'éthanol. On ajoute à cette solution 2 mL d'hydrazine hydraté à 80 %. Le mélange est porté à reflux à $t = 80\text{ }^\circ\text{C}$, sous agitation magnétique, pendant 6 heures puis refroidi à température ambiante. La réaction est suivie par CCM. L'éthanol est ensuite éliminé par évaporation rotative. 1,63 g de dihydrazide adipique solide (aspect coton) sont obtenus, recristallisés dans un mélange éthanol/hexane.

R_f (acétone/cyclohexane 1/1) : 0,24

Rendement : 94 %.

T_f: $179\text{ }^\circ\text{C}$.

IR (KBr), ν (cm^{-1}) : 3317-3047 (N-H et NH_2), 2926, 2864 (C-H aliph.), 1632 (C=O-N).

Le spectre infrarouge indique une bande large et intense à $3317\text{--}3047\text{ cm}^{-1}$ attribuée aux groupements NH et NH_2 et des bandes moins intense à 2926 et 2864 cm^{-1} attribuées aux vibrations de la liaison C-H aliphatique. Le groupement carbonyle (C=O-N) présente une bande aiguë et intense à 1632 cm^{-1} (figure 2A, annexe A).

UV (éthanol), λ_{max} nm (Lg ϵ) : 214 (1,60).

Le spectre électronique indique un maximum à 214 nm attribué aux transitions $n\text{--}\pi^*$ (figure B-2, annexe B).

RMN- ^1H (300 MHz, DMSO d_6), δ (ppm): 1,22-1,27 (q, $J = 7\text{ Hz}$, 4H, $2\text{CH}_2\text{--}4,5$), 1,59-1,65 (hex, $J = 7\text{ Hz}$, 4H, $2\text{CH}_2\text{--}4,5$), 2,11-2,29 (p, 4H, $2\text{CH}_2\text{--}3,6$), 3,04-3,18 (t, 4H, $2\text{CH}_2\text{--}3,6$), 5,41 (s, 2H, 2NH), 8,75 (s, 4H, 2NH_2).

Le spectre RMN- ^1H présente deux massifs entre 1,22-1,27 et 1,59-1,65 ppm correspondant aux deux $\text{CH}_2\text{--}4,5$. Deux autres massifs sont présentés par les signaux situés entre 2,11-2,29 et 3,04-3,18 ppm correspondant aux deux $\text{CH}_2\text{--}3,6$. Les deux protons NH sont présentés par le signal situé vers 8,07 ppm. Cependant, le signal relatif au groupement NH_2 est présenté par un singulet vers 5,37 ppm (figure 2-C, annexe C).

RMN- ^{13}C (300 MHz, DMSO d_6), δ_c (ppm) : 172,82 ($2\text{C=O}\text{--}1,6$), 31,90 ($2\text{CH}_2\text{--}2,5$), 22,48 ($2\text{CH}_2\text{--}3,4$).

Le spectre RMN- ^{13}C présente un singulet à 172,82 correspondant aux carbones du groupement carbonyle (C=O). Les carbones des groupements CH_2 sont présentés par les deux signaux situés vers 31,90 et 22,48 ppm (figure 2-D, annexe D).

B-3 Préparation in situ de l'intermédiaire (le sel de potassium)

(1,742 g, 10 mmole) de dihydrazide adipique sont dissouts dans 100 mL d'éthanol. (1,13 g, 20 mmole) de KOH dissous dans 20 mL d'éthanol sont addisonnés au mélange, maintenu sous agitation magnétique, puis on y ajoute goutte à goutte (1,53 g, 20 mmole) de CS_2 . Le mélange est porté à reflux à $t = 80\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 10 heures.

B-4 Préparation du bis-(4-amino-5-mercapto-1,2,4-triazol-3-yl)butane (BAMTB)

On ajoute au sel de potassium, 2 mL d'hydrazine hydraté 80 %. Le mélange est porté à reflux à $t = 80\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 6 heures. La réaction est suivie par CCM.

L'éthanol est éliminé sur l'évaporateur rotatif, le produit BAMTB est isolé par filtration sous vide puis recristallisé dans un mélange éthanol/hexane. 2,11 g de produit sont obtenus sous forme de poudre jaunâtre.

R_f (acétone/cyclohexane 1/1) : 0,56

Rendement : 74 %.

T_f : 178 °C.

IR (KBr), ν (cm⁻¹) : 3113-2597 (N-H, NH₂ et C-H alip.), 1695 (C=N), 1279 (C=S).

Le spectre infrarouge présente une bande large s'étalant de 3113 à 2597 cm⁻¹ attribuée au groupement N-H, NH₂ et aux liaisons C-H aliphatique, une bande intense à 1695 cm⁻¹ assignée aux vibrations d'élongation de la liaison C=N et une autre bande intense située à 1279 cm⁻¹ est caractéristique de la vibration de la liaison C=S (figure 3-A, annexe A).

UV (éthanol), λ_{\max} nm (Lg ϵ) : 214 nm (1,72).

Le spectre électronique indique une seule bande à 214 nm de la transition $n-\pi^*$ (figure 3-B, annexe B).

RMN-¹H (300 MHz, DMSO d₆), δ (ppm): 8,07 (s, 2H, 2NH), 5,37 (s, 4H, 2NH₂), 2,19-2,25.66 (q, 4H, 2CH₂-1,4), 1,55-1,61 (hex, 4H, 2CH₂-2,3) (figure 3-C, annexe C).

Dans le spectre RMN-¹H, les deux protons NH sont présentés par le signal situé vers 8,07 ppm. Le signal situé vers 5,37 ppm correspond aux deux groupements amine (NH₂). Les huit protons du groupement butyle sont présentés par deux signaux situés vers 2,19-2,25 et 1,55-1,61.

RMN-¹³C (300 MHz, DMSO d₆), δ_C (ppm) : 177,63 (2C=S), 163,88 (2C=N), 24,03 (2CH₂-1,4), 24,24 (2CH₂-2,3).

Dans le spectre RMN-¹³C, un pic est observé à 177,63 ppm correspondant aux deux carbones des deux groupements thiones (C=S), un pic centré à 163,88 ppm correspondant aux deux carbones des deux groupements (C=N) et deux autres pics situés vers 24,03 et 24,24 ppm correspondant aux quatre carbones du groupement butyle (figure 3-D, annexe D).

1-5-5 Tautomérisme thiol-thione

Le BAMTB synthétisé de par son groupement mercapto de l'hétérocycle est capable d'établir un équilibre entre deux formes tautomères, une forme thiol et une forme thione.

Nous avons mis en évidence la présence de cet équilibre par les méthodes spectroscopiques à savoir l'infrarouge, le RMN-¹H, le RMN-¹³C et le Raman.

Spectroscopie infrarouge

Il a été reporté dans la littérature [230-242] que les dérivées de 5-mercapto-1,2,4-triazole à structures purement thiol présentent une bande caractéristique relative au groupement SH dans la région 2600-2550 cm⁻¹ alors que celles adoptant la forme thione, sont caractérisés par une bande dans la région 1320-1200 cm⁻¹ relative au groupement C=S.

En effet, on remarque dans le spectre de BAMTB une bande aigue à 1279 cm^{-1} attribuée au groupement C=S (figure 3A, annexe A).

Spectroscopie RMN- ^1H

Sur le spectre RMN- ^1H du composé BAMTB, il y a absence du signal relatif aux deux groupements SH [239]. Alors que la présence d'un signal vers 8,07 ppm relatif aux deux groupements NH est un indice supplémentaire justifiant l'attribution de la forme thione (figure 3C, annexe C).

Spectroscopie RMN- ^{13}C

Le spectre RMN- ^{13}C du composé BAMTB montre un signal à 177,63 ppm caractéristique des deux carbones des deux groupements C=S [243-254].

Spectroscopie Raman

Le spectre Raman du BAMTB présente une bande à 2780 cm^{-1} relative aux vibrations de groupement C=S et caractérisant la forme thione [1,255] (figure V-14a).

2- Techniques expérimentales

Les méthodes électrochimiques utilisées peuvent être classées selon deux groupes distincts : les méthodes stationnaires et les méthodes transitoires.

2-1 Techniques stationnaires

Les techniques stationnaires permettent d'étudier un système se trouvant dans un état quasiment d'équilibre thermodynamique; elles prennent en compte tous les couples rédox dans la solution.

2-1-1 Mesure du potentiel de corrosion

Le suivi temporel du potentiel libre renseigne sur la noblesse des échantillons et les phénomènes se déroulant à l'interface métal-électrolyte (corrosion, passivation....) et elle renseigne sur le mode d'action de l'inhibiteur (anodique, cathodique ou mixte). Cette mesure permet également de connaître la durée d'immersion nécessaire à l'établissement d'un régime stationnaire indispensable aux mesures potentiodynamiques ou d'impédance électrochimique. Elle ne renseigne cependant pas sur les cinétiques électrochimiques. Pour ce faire, des courbes de polarisation stationnaires ont été également tracées.

2-1--2 Voltampérométrie

La voltampérométrie est une technique qui consiste à imposer une rampe linéaire de potentiel E à l'électrode de travail et à mesurer sa réponse en courant I . Le balayage en potentiel permet d'obtenir la courbe de polarisation $I = f(E)$ qui est une caractéristique des phénomènes électrochimiques se déroulant à l'interface électrode de travail/électrolyte sur la plage de potentiels étudiée. Cette méthode permet de tirer des conclusions sur la réversibilité des réactions mises en œuvre et sur leur rapidité. Les courbes de polarisation présentées dans la suite de ce mémoire ont été tracées à une vitesse de balayage de 1 mV/s. Cette valeur nous permet la réalisation des essais dans des conditions quasi-stationnaires. Les branches cathodique et anodique des courbes sont déterminées séparément, après stabilisation du potentiel de l'électrode de cuivre à son potentiel de corrosion. La vitesse de corrosion peut être évaluée à partir de l'analyse des courbes courant-potential au voisinage du potentiel de corrosion.

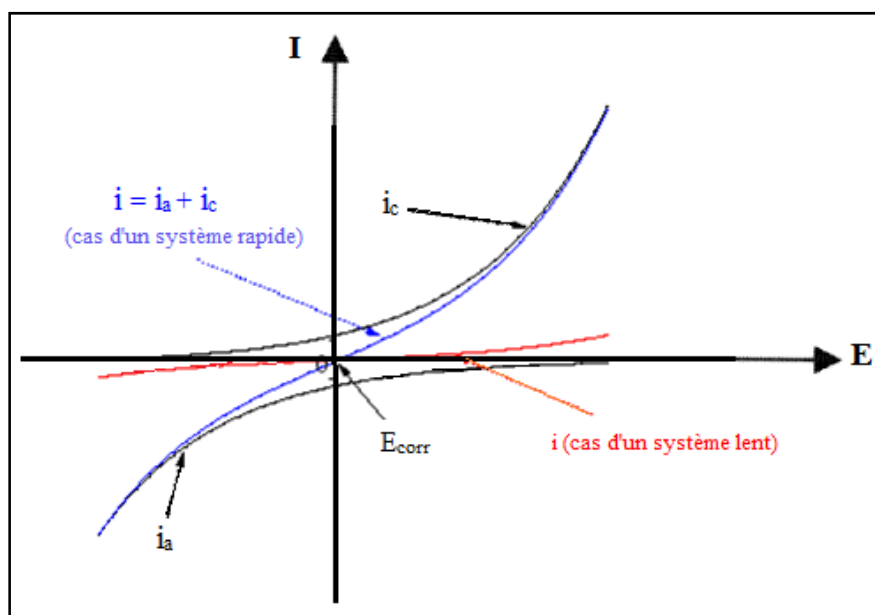


Figure II-7 : Évolution des densités de courant en fonction du potentiel.

2-1-3 Loi de Tafel

La loi de Tafel exprime une linéarité entre la surtension (η), qui peut se définir comme étant une variation de la différence de potentiel métal-solution due à l'effet d'un courant électrique, et le logarithme de la densité de courant ($\log i$).

Considérons un système rédox :



On peut montrer qu'en fonction de la surtension η , on a les relations suivantes :

$$i_{red} = i_- = -i_{corr} e^{-\frac{(1-\alpha)nF}{RT}\eta} \quad (II-3)$$

$$i_{ox} = i_+ = i_{corr} e^{\frac{\alpha nF}{RT}\eta} \quad (II-4)$$

Avec $0 < \alpha < 1$

D'où :

$$i = i_+ + i_- = i_{corr} \left(e^{\frac{\alpha nF}{RT}\eta} - e^{-\frac{(1-\alpha)nF}{RT}\eta} \right) \quad (II-5)$$

L'analyse mathématique de l'équation donnant le courant montre que :

a) pour des surtensions très faibles ($\eta \approx 0$) : les courants sont aussi faibles. On peut linéariser les termes exponentiels, on obtient :

$$i = i_{corr} \left(\frac{\alpha nF}{RT}\eta + \frac{(1-\alpha)nF}{RT}\eta \right) \quad (II-6)$$

Soit :

$$i = i_{corr} \frac{nF}{RT}\eta \quad (II-7)$$

La fonction $i = f(\eta)$ est sur ce domaine de potentiel une droite ou une loi d'Ohm apparente.

$$\eta = R_p i \text{ avec } R_p = \frac{RT}{nF i_{corr}} \quad (II-8)$$

Du point de vue cinétique réactionnelle, plus R_p est élevée, plus i_0 est petit, donc plus le système est lent et inversement.

b) Pour des surtensions élevées : η est très différent de zéro.

1^{er} cas : $\eta \ll 0$: c'est le courant de réduction qui domine le système.

$$i = -i_{corr} e^{\left(\frac{-(1-\alpha)nF}{RT}\eta \right)} \quad (II-9)$$

2^{ème} cas : $\eta \gg 0$: c'est le courant d'oxydation qui domine le système.

$$i = i_{corr} e^{\frac{\alpha nF}{RT}\eta} \quad (II-10)$$

En valeur absolue on a :

$$\ln i = \ln i_{corr} + \frac{\alpha nF}{RT}\eta \quad (II-11)$$

On retrouve la loi empirique de Tafel :

$$\eta = a + b \ln i \quad (II-12)$$

où a et b sont des constantes qui peuvent être positives ou négatives, selon que la surtension est anodique ou cathodique.

$$\text{Si } \eta \ll 0 : a = \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln i_{corr} \quad \text{et} \quad b = -\frac{RT}{(1-\alpha)nF}$$

$$\text{Si } \eta \gg 0 : a = -\frac{RT}{\alpha nF} \ln i_{corr} \quad \text{et} \quad b = \frac{RT}{\alpha nF}$$

Si on trace la courbe $\log(i) = f(\eta)$ on obtient une droite anodique ou cathodique suivant les cas. L'extrapolation des droites pour $\eta = 0$ (c'est-à-dire à $E = E_{corr}$) permet de déterminer la valeur de $\log i_{corr}$ (figure II-7).

$$\log i_{(E=E_{corr})} = \log i_{corr}$$

Le coefficient directeur de la droite $\eta = f(\log i)$ est la pente de Tafel. Il s'agit d'un paramètre électrochimique très important dans les études de cinétique électrochimique.

$$\text{Pente de Tafel anodique : } \beta_a = \left(\frac{d\eta}{d \log i} \right)_{E > E_{corr}} = \frac{2,3RT}{\alpha nF}$$

$$\text{Pente de Tafel cathodique : } \beta_c = \left(\frac{d\eta}{d \log i} \right)_{E < E_{corr}} = -\frac{2,3RT}{(1-\alpha)nF}$$

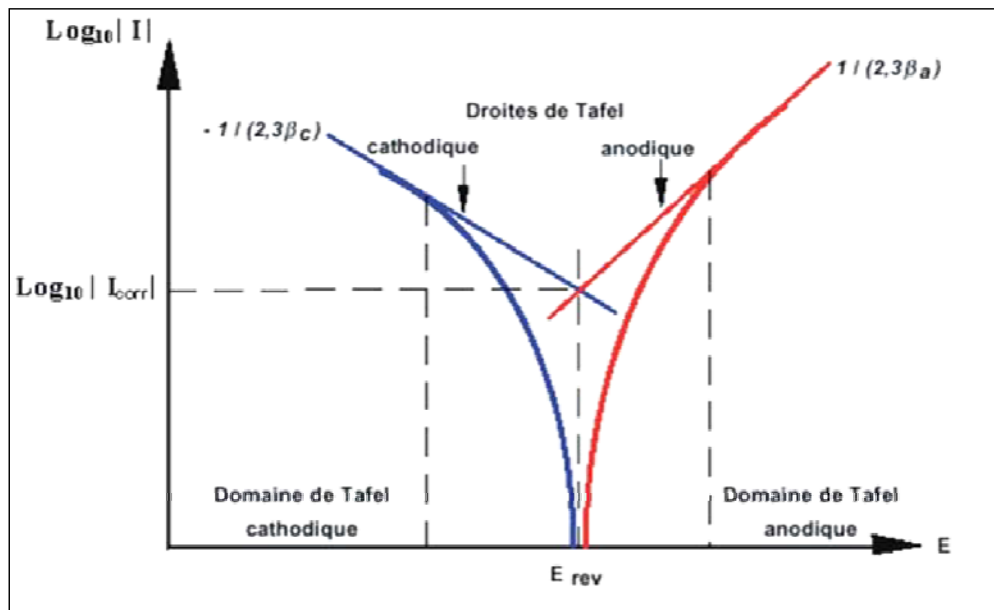


Figure II-8 : Représentation graphique des droites de Tafel.

Cette méthode est très simple dans la mesure où le système est régi par l'activation pure. Mais elle présente quelques inconvénients car l'hypothèse de base est parfois trop simpliste, en particulier :

- En présence de chute ohmique, la courbe $\log |i| = f(E)$ ne présente plus une portion droite permettant l'extrapolation sur un domaine suffisamment grand de potentiel;
- E_{corr} déterminé avant le tracé de la courbe $i-E$ et E_{corr} mesuré pendant le tracé sont différents, ceci est dû à l'interaction entre le processus anodique et cathodique;
- Si le processus est limité partiellement par la diffusion, cette méthode n'est plus applicable car le système n'est plus régi uniquement par l'énergie d'activation;

Pour remédier à ces inconvénients, on a souvent recouru à la mesure de la résistance de polarisation.

2-1--4 Mesure de la résistance de polarisation par le tracé de la courbe $I = f(E)$ au voisinage du potentiel de corrosion

La méthode dite de la résistance de polarisation consiste à imposer une très faible variation de la polarisation autour du potentiel d'équilibre et à mesurer le courant correspondant. Cette méthode est simple et particulièrement adaptée à l'étude de l'efficacité inhibitrice de molécules dont l'effet n'est pas connu. Elle peut également permettre un suivi dans le temps du comportement de l'inhibiteur.

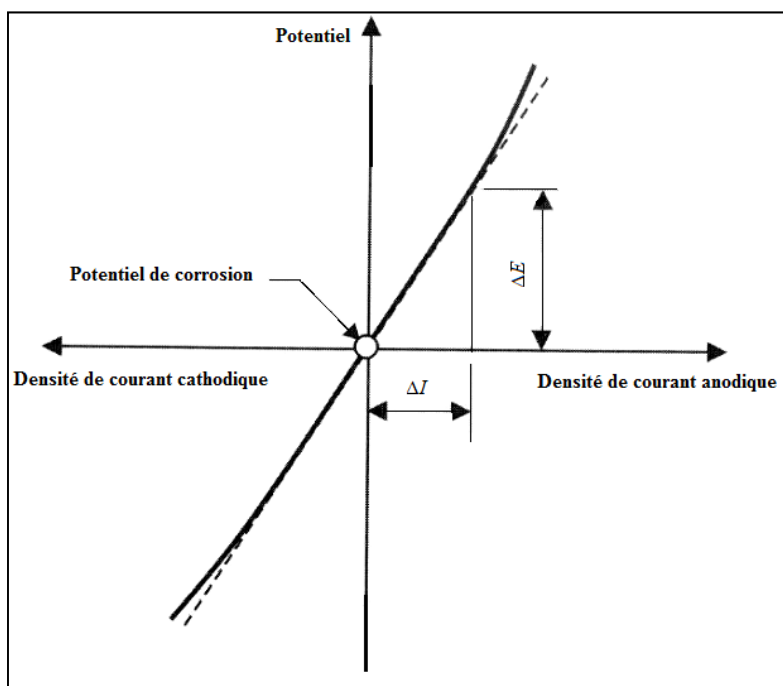


Figure II-9 : Mesure de la résistance de polarisation au voisinage de E_{corr} .

On peut démontrer que la portion de courbe $i = f(E)$ au voisinage du potentiel de corrosion est une droite. On remarque dans l'expression de Butler-Volmer :

$$i = i_{corr} \left[e^{\left(\frac{2,3\eta}{\beta_a} \right)} - e^{\left(\frac{-2,3\eta}{\beta_c} \right)} \right] \quad (II-13)$$

En développant l'exponentielle au 1^{er} ordre :

$$\Delta i = i_{corr} \left[1 + 2,3 \frac{\Delta E}{\beta_a} - 1 + 2,3 \frac{\Delta E}{\beta_c} \right] \quad (II-14)$$

$$\text{et } \frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{1}{2,3 i_{corr}} \left[\frac{\beta_a \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \right] = R_p \quad (II-15)$$

$$\text{Avec } \frac{1}{2,3} \left(\frac{\beta_a \beta_c}{\beta_a + \beta_c} \right) = \text{cste} = B$$

$$\text{On a alors : } i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (II-16)$$

Pour déterminer la résistance de polarisation, on fait varier le potentiel sur une gamme de -10 à +10 mV par rapport au potentiel de corrosion, avec une vitesse de balayage de potentiel de 0,05 mV/s afin de respecter la stationnarité du système (figure II-9). La vitesse de balayage doit être suffisamment faible et le processus suffisamment rapide pour que la valeur de R_p soit correcte pendant la mesure. Des méthodes d'impédance permettent de vérifier ces critères (voir paragraphe 2-2-2).

2-1-5 Équation de Stern et Geary

En 1957, Stern et Geary ont démontré que la résistance de polarisation est reliée au courant de corrosion par la relation suivante [256].

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{\beta_a \beta_c}{2,3 (\beta_a + \beta_c) i_{corr}} \quad (II-17)$$

La résistance de polarisation est déterminée en extrapolant la tangente de la courbe de polarisation à $i=0$ au voisinage du potentiel de corrosion. La détermination du courant de corrosion avec cette équation nécessite toutefois d'avoir déterminé les pentes de Tafel au préalable. L'équation de Stern-Geary est une approximation valable seulement si le potentiel de corrosion est éloigné des potentiels réversibles des réactions d'oxydation et de réduction qui contrôlent le phénomène de corrosion.

Ces techniques restent toutefois insuffisantes pour caractériser des mécanismes complexes, mettant en jeu plusieurs étapes réactionnelles et ayant des cinétiques caractéristiques différentes (ce qui est le cas des processus d'inhibition de corrosion). L'utilisation des techniques transitoires devient alors indispensable.

2-2 Techniques transitoires

Les différentes techniques transitoires se différencient les unes des autres par la forme du signal appliqué : une impulsion, un balayage ou une modulation du potentiel de l'interface.

2-2-1 Méthode impulsionnelle : la chronoampérométrie

La chronoampérométrie consiste à suivre l'évolution du courant en fonction du temps lorsque le système est soumis à une surtension. Cette technique est intéressante dans le cadre des études sur les inhibiteurs de corrosion car elle permet d'avoir accès à l'évolution des cinétiques de formation du film protecteur dans différentes conditions expérimentales (température, concentration en inhibiteur, vitesse de rotation de l'électrode...). De plus, la mesure du courant résiduel (courant mesuré à la fin du temps d'acquisition) donne une bonne estimation de la compacité et de l'efficacité de la couche barrière formée à l'interface.

2-2-2 La méthode par modulation : la spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

i. Principe

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est une méthode transitoire qui permet de déconvoluer les contributions des différents phénomènes chimiques et électrochimiques se déroulant à l'interface métal-solution, ainsi que celle de l'électrolyte compris dans l'espace inter-électrodes (réaction de transfert de charge, adsorption, transport de masse, diffusion...). Plus généralement, cette méthode est largement appliquée à l'étude de mécanismes réactionnels, à la caractérisation des couches superficielles ou du film passif.

Cette méthode consiste à mesurer la réponse en courant d'une électrode soumise à une modulation sinusoïdale de faible amplitude du potentiel ΔE en fonction de la fréquence f (figure II-10). Une alternative consiste à moduler le courant et à mesurer la réponse en potentiel.

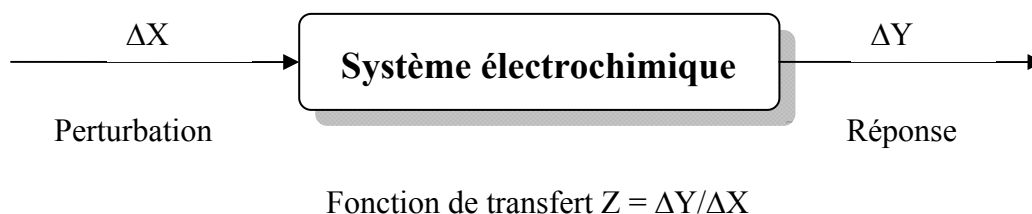


Figure II-10 : Principe général de la spectroscopie d'impédance électrochimique

La perturbation en potentiel peut se mettre sous la forme :

$$\Delta E = |\Delta E| \sin(\omega t) \quad (II-18)$$

Où $|\Delta E|$ désigne l'amplitude, et $\omega = 2\pi f$ la pulsation où f représente la fréquence de modulation du système. Un signal d'excitation de faible amplitude dont la valeur maximum est à déterminer pour chaque système permet de rester sur un domaine linéaire. La perturbation sinusoïdale du potentiel induit un courant sinusoïdal ΔI , superposé à la composante continue du courant et déphasé d'un angle φ par rapport au potentiel.

$$\Delta I = |\Delta I| \sin(\omega t - \varphi) \quad (II-19)$$

L'amplitude du signal alternatif utilisée dans cette étude est de 10 mV efficace avec un balayage de fréquence de 10 KHz à 10 mHz à raison de 10 points par décade. Les résultats obtenus sont transformés en format Fracom (logiciel de gestion et de traitement des données développé au laboratoire UPR 15 pour des traitements numériques des données).

La figure II-11 représente la perturbation sinusoïdale en potentiel et sa réponse en courant.

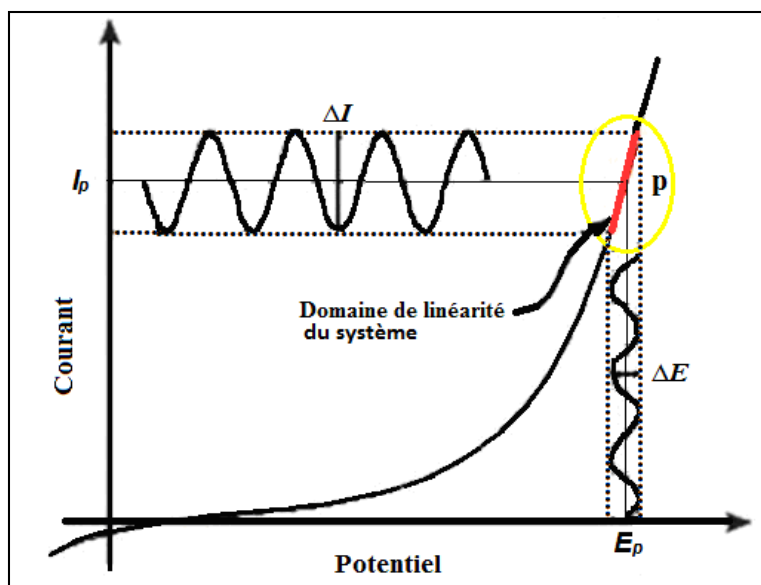


Figure II-11 : Schéma représentant les signaux $E(t)$ et $I(t)$

L'impédance électrochimique $Z(\omega)$ est définie comme étant le rapport entre le signal de perturbation et la réponse associée :

$$Z(\omega) = \frac{\Delta E(\omega)}{\Delta I(\omega)} = |Z| e^{j\varphi} = |Z| \cos \varphi + j |Z| \sin \varphi \quad (II-20)$$

Cette impédance $Z(\omega)$ peut s'écrire sous la forme d'un nombre complexe où apparaissent les parties réelle et imaginaire :

$$Z(\omega) = \text{Re}(Z(\omega)) + j \text{Im}(Z(\omega)) \quad (II-21)$$

Le module de l'impédance $|Z|$

$$|Z| = \sqrt{(\text{Re}(Z))^2 + (\text{Im}(Z))^2} \quad (\text{II-22})$$

Le déphasage φ entre la tension et le courant complète l'information pour donner accès aux partie réelle, $\text{Re}(Z) = |Z| \cos \varphi$, et imaginaire, $\text{Im}(Z) = |Z| \sin \varphi$,

$$\varphi = \tan^{-1} \left(\frac{\text{Im}(Z)}{\text{Re}(Z)} \right) \quad (\text{II-23})$$

ii. Représentation graphique

Il existe deux principaux modes de représentation des diagrammes d'impédance électrochimique. La représentation de Nyquist consiste à porter sur un repaire orthonormé l'opposé de la partie imaginaire de l'impédance $-Z_{\text{Im}}(\omega)$ en fonction de la partie réelle de l'impédance $Z_{\text{Re}}(\omega)$ pour les différentes fréquences. La représentation de Bode comprend deux graphiques où sont portés le logarithme du module $|Z|$ et la phase φ de l'impédance en fonction du logarithme de la fréquence.

La figure II-12 présente un exemple du diagramme d'impédance représentant un système électrochimique dans lequel le processus de diffusion détermine la vitesse globale de la réaction (modèle de Randles). Le diagramme de Nyquist comporte deux domaines distincts : aux fréquences élevées, un demi-cercle dû à la résistance de transfert de charge R_{tc} et à la capacité de la double couche. Aux basses fréquences, l'impédance de Warburg (W) est prédominante et le diagramme devient linéaire avec une pente unitaire dans la représentation de Nyquist.

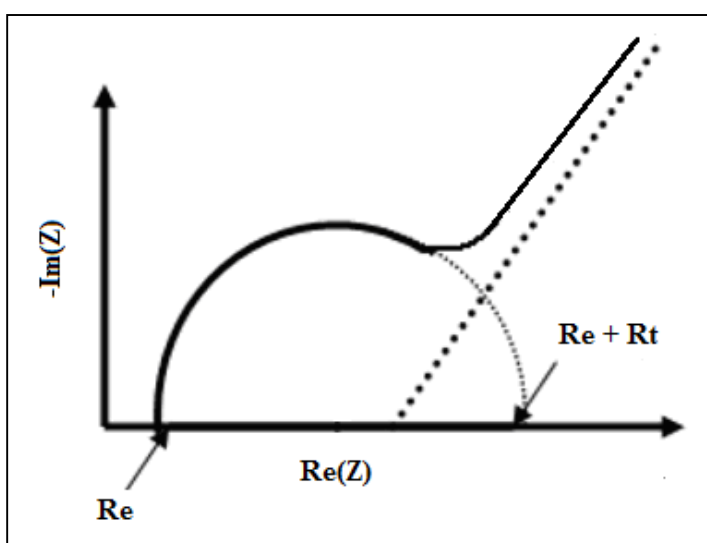


Figure II-12 : Diagramme d'impédance électrochimique dans le cas d'une cinétique de diffusion à couche infinie.

iii. Circuits équivalents

L'impédance d'un système électrochimique peut être assimilée, par analogie, à une impédance électrique. Chaque phénomène physico-chimique se déroulant à l'interface électrode de travail/électrolyte est peut alors être modélisé par un composant électrique (résistance, condensateur, inductance) placé en série ou en parallèle avec d'autres composants, constituant un circuit électrique équivalent. Ces circuits permettent d'ajuster les spectres d'impédance expérimentaux et d'extraire les paramètres (résistance R , capacité C , inductance L) associés aux phénomènes physico-chimiques. L'analyse de ces paramètres électriques est particulièrement utile dans la compréhension du système étudié et de son évolution avec le temps. La figure II-13 présente le circuit équivalent du diagramme d'impédance présenté sur la figure II-12. Le circuit équivalent utilisé pour modéliser le diagramme d'impédance est composé de la résistance de l'électrolyte R_e , en série avec la résistance de transfert de charge R_{tc} et W (qui est un terme correspondant à la diffusion semi-infinie) qui sont en parallèle avec la capacité de double couche C_{dc} . Dans la pratique, cette méthode est très utilisée, mais on lui préfère, lorsque cela est possible, une description physico-chimique de l'interface, qui permet une analyse plus fine et plus proche de la réalité des résultats. En effet, même sur un circuit simple comme celui présenté sur la figure II-13, l'impédance de diffusion ne peut se calculer qu'à partir de la résolution de la loi de Fick.

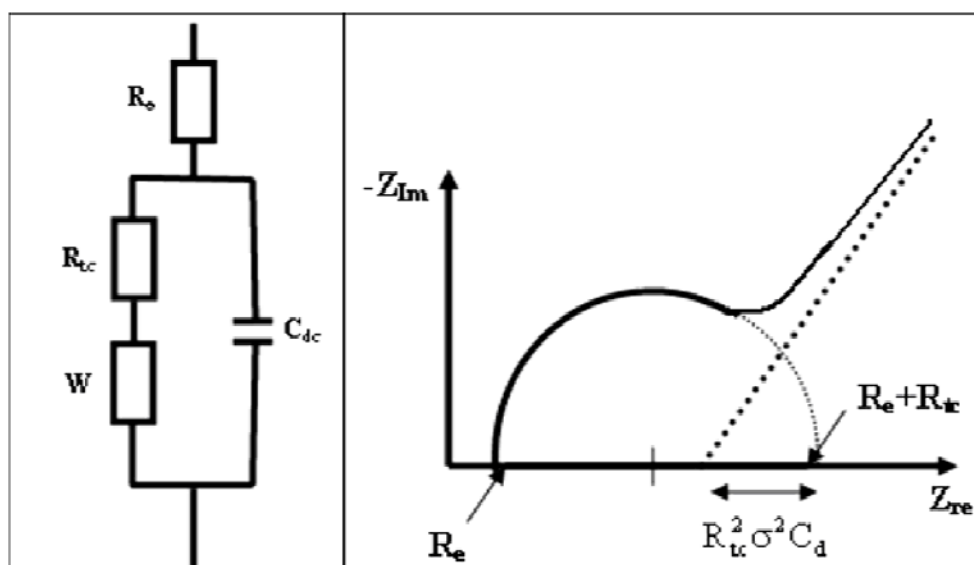


Figure II-13 : Diagramme de Nyquist et schéma électrique équivalent utilisé pour ajuster ce diagramme.

2-3 Méthodes d'analyse de surface

Les méthodes d'analyse de surface permettent d'avoir accès à la composition, au moins partielle, d'un composé recouvrant la surface métallique.

2-3-1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le MEB est une technique très utilisée en matière de topographie à l'échelle microscopique. Le principe de la microscopie électronique à balayage consiste à balayer la surface d'un échantillon par un faisceau d'électrons. Un détecteur mesure le flux d'électrons secondaires ou rétrodiffusés émis par l'échantillon irradié. Un faisceau d'électrons d'énergies émis par un canon thermoïonique frappe la surface du matériau à observer. Cette dernière, sous l'impact des électrons primaires, réagit en émettant différents types de signaux. Une détection synchrone entre le balayage de faisceau et les électrons émis par le matériau permet de reconstituer un signal observable sur un écran vidéo.

Le microscope utilisé dans cette étude est le LEICA modèle Stereoscan 440 avec filament de tungstène.

2-3-2 Spectrométrie en dispersion d'énergie (EDS)

Cette technique est basée sur l'analyse des photons X émis par un échantillon bombardé par le faisceau d'électrons incidents. Elle permet de caractériser de manière qualitative la composition des produits présents dans le métal. L'analyse EDS est directement liée au numéro atomique de l'élément qui l'émet. L'appareil utilisé ici est un PGT (Princeton Gamma-Tech) modèle Spirit avec une diode silicium dopée lithium de type Prism 2000 (fenêtre en oxyde de béryllium) d'une résolution de 128 eV sur la K_{α} du Mn qui permet de travailler avec diverses tensions d'accélération (de 5 keV à 20 keV). Dans ce travail, les électrons sont accélérés avec une tension de 10 à 20 kV. La profondeur caractéristique pour ces énergies dépend des éléments analysés et est de l'ordre du micromètre. Le spectromètre est couplé avec le MEB. Ce dernier est de type Princeton-Gamma Tech.

2-3-3 Spectroscopie de photoélectrons X (XPS)

Cette méthode d'analyse a été développée dans les années 1960 par Siegbahn. C'est une technique fréquemment utilisée en corrosion pour sa grande résolution et la richesse des informations fournies. Le principe de l'XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy*) repose sur la mesure de l'énergie cinétique E_C du photoélectron éjecté de son orbite après l'envoi de rayons X sur l'échantillon placé sous vide (10^{-7} torrs); le tube à rayon X est équipé d'un monochromateur capable de sélectionner une longueur d'onde de travail. Tout électron de cœur ou de valence ayant une énergie de liaison inférieure à $h\nu$ peut être éjecté.

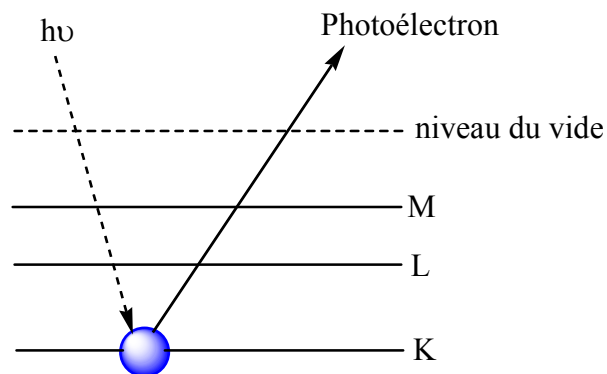


Figure II-14 : Emission d'un photoélectron.

Sachant que les électrons sont liés au noyau par une énergie de liaison E_L , le bilan énergétique est comme suit :

$$h\nu_0 = E_C + E_L + e\phi \quad (II-24)$$

Il établit une relation entre les énergies cinétique, E_C , de liaison, E_L , $h\nu_0$ (énergie en eV délivrée par la source focalisée sur une longueur d'onde de travail) et $e\phi$ correspondant au travail de sorti. Les signaux détectés se présentent sous forme d'un spectre d'intensité des photoélectrons (nombres de coup par secondes) en fonction de l'énergie cinétique correspondante. La mesure de E_C permet d'atteindre les énergies de liaisons, rapportées au niveau de Fermi des éléments et répertoriés dans les tables de Siegbahn. Tous les éléments peuvent être détectés à l'exception de l'hydrogène et de l'hélium.

D'un point de vue appliqué, l'XPS permet d'effectuer des analyses élémentaires qualitatives (détection au 1/100^{ème} de monocouche) et semi-quantitative (proportion d'un atome par rapport à l'autre en se basant sur les intensités des raies de chacun des éléments). Des informations concernant l'environnement chimique telles l'état des liaisons chimiques d'un atome en mesurant avec précision l'énergie de ses niveaux électroniques, le degré d'oxydation ou encore la coordination sont également accessibles par le biais de cette technique. La mise en évidence de tous ces différents états chimiques nécessite une déconvolution du spectre. Les analyses par XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) ont été effectuées, au Laboratoire ITODYS de Paris 7.

2-3-4 Spectrométrie Raman

La microscopie Raman est une technique d'analyse de la matière qui permet d'obtenir des informations aussi bien chimiques que structurales de l'espèce étudiée. Elle permet de coupler la microscopie optique classique à l'analyse de la matière par effet Raman. L'effet

Raman est un phénomène de changement de longueur d'onde qui accompagne la diffusion de la lumière par un milieu matériel. Elle a été découverte théoriquement par Smekal en 1923, et mise en évidence expérimentalement pour la première fois en 1928 par Sir Chandrashekhara Venkata Raman [257].

Un spectre Raman complet donne des informations sur la composition chimique et l'organisation cristalline du matériau. Par cette méthode, il est possible d'évaluer l'énergie de vibration de molécules et de caractériser localement les phases de la couche des produits de corrosion et d'identifier les groupements fonctionnels du film inhibiteur qui se développe à la surface du cuivre. Les spectres obtenus sont ensuite comparés aux spectres de référence établis sur la base de résultats de la littérature. En outre, cette technique offre la possibilité de l'étude *in situ* des matériaux en solution aqueuse.

Les analyses effectuées par spectrométrie Raman sont basées sur une diffusion inélastique des photons par les molécules lorsqu'elles sont éclairées par un faisceau de lumière monochromatique dont la longueur d'onde peut varier du proche UV au proche IR. La diffusion inélastique conduit à l'émission de photons de fréquences différentes de celles utilisées pour l'excitation. Les décalages de fréquences ainsi observés (par rapport à la radiation excitatrice) correspondent aux énergies mises en jeu pour exciter les espèces polyatomiques qui sont présentes dans l'échantillon.

Dans ce travail, nous avons utilisé un spectrophotomètre Raman de marque LABRAM de la société Jobin-Yvon Horiba. La lumière excitatrice utilisée dans ce travail provient d'un laser Hélium-Néon avec une raie rouge de $\lambda = 632,8$ nm dont on fait varier la puissance de 0,1 à 1 mW au cours de l'analyse *ex situ*. Le faisceau est focalisé à une surface d'environ $5 \mu\text{m}^2$ sur un échantillon grâce à un microscope qui sert aussi à collecter la lumière Raman diffusée. Des objectifs de grossissement 10, 50, 80 ou 100 peuvent être utilisés (figure II-15).

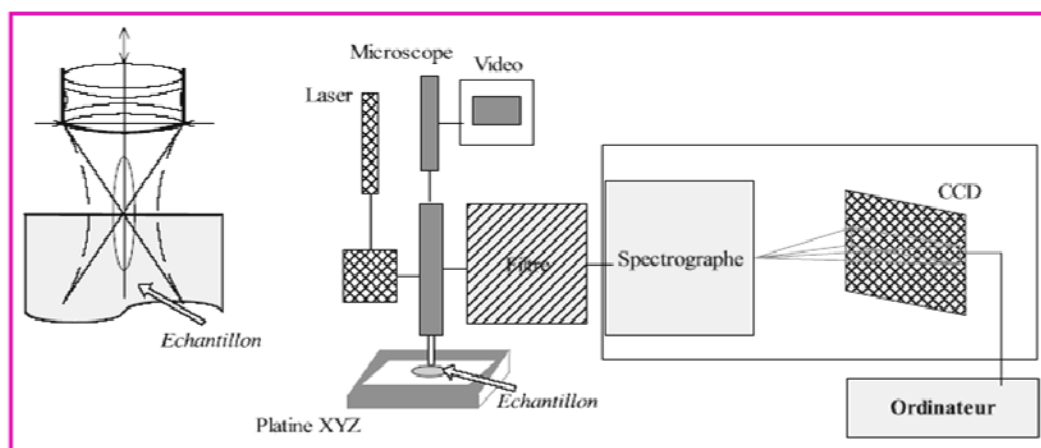


Figure II-15 : Schéma de montage expérimental de spectromètre Raman.

Étude de la corrosion du cuivre en milieu NaCl 3%

1- Introduction

Afin de comprendre le mécanisme d'inhibition de la corrosion du cuivre par le dérivé du 4-amino-1,2,4-triazole, il est important d'étudier le comportement du métal en l'absence d'inhibiteur. Ce chapitre s'articule autour de deux parties principales : dans ces deux parties, nous avons étudié le comportement du cuivre en milieu NaCl 3% aéré et désaéré, respectivement. Cette concentration correspond à une teneur en chlorure voisine de celle de l'eau de mer. Le cuivre se caractérise par la bonne résistance à la corrosion. Cette propriété destine ce matériau à des utilisations en milieu marin, comme la protection des coques de navires, les unités de dessalement et aussi dans les centrales thermiques qui utilise l'eau de mer comme réfrigérant. Cependant, la présence de certaines espèces corrosives comme les chlorures ou les sulfates dans le milieu marin, provoque la dégradation du matériau et par suite la mise hors service de certaines installations. Pour réaliser cette étude, nous avons fait appel à différentes méthodes électrochimiques : la chronopotentiométrie, la voltammétrie, la chronoampérométrie, la spectroscopie d'impédance électrochimique et des méthodes de caractérisation de surface à savoir la spectroscopie de photoélectrons X (XPS), la spectroscopie Raman, la microscopie électronique à balayage et la spectrométrie en dispersion d'énergie.

2- Comportement du cuivre en milieu NaCl 3% aéré

2-1-Étude du potentiel de corrosion (E_{corr})

Le potentiel de corrosion est fixé par les réactions anodiques et cathodiques qui se produisent à la surface de l'électrode. Son évolution en fonction du temps d'immersion est donc un premier indicateur des phénomènes qui se développent à cette surface.

La mesure du potentiel se fait à une vitesse de rotation de l'électrode de 1000 tpm. La figure III-1 représente l'évolution du potentiel en circuit ouvert de l'électrode de cuivre en fonction du temps. Le potentiel est plus cathodique au début de l'immersion, et il tend à devenir légèrement plus positif en fonction du temps. La décroissance rapide juste après l'immersion peut être expliquée par la dissolution de la couche d'oxyde de cuivre native. Ensuite, le déplacement du potentiel vers des valeurs plus positives est souvent associé à la formation d'un film protecteur d'oxyde cuivreux à la surface. Un état quasi-stationnaire est obtenu très rapidement (quelques heures).

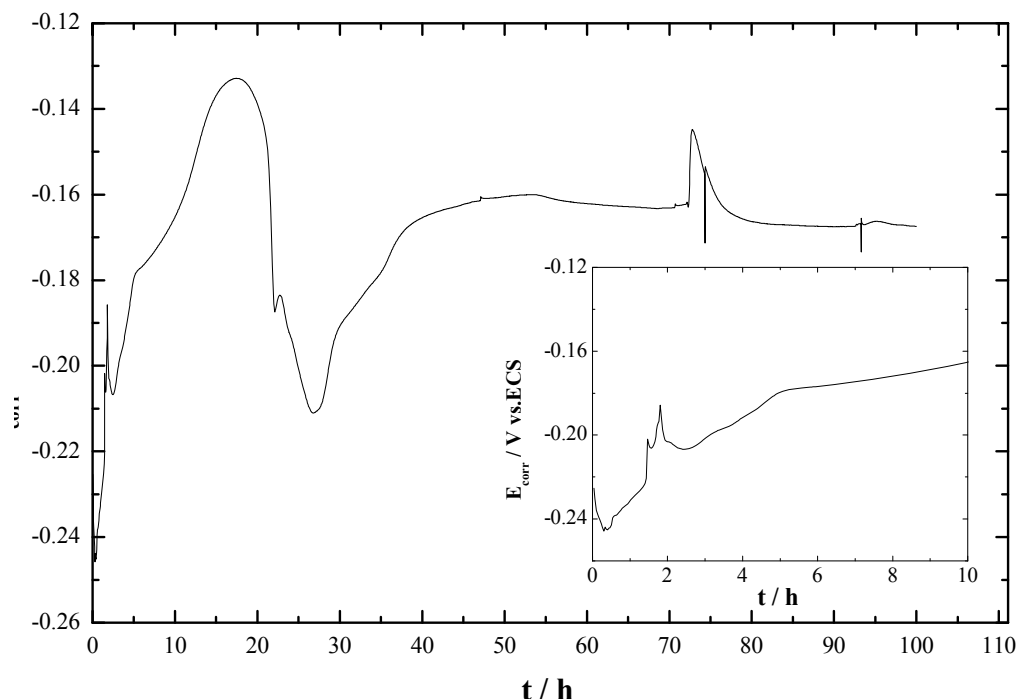


Figure III-1 : Variation du potentiel de corrosion en fonction du temps d'immersion de l'électrode de cuivre dans NaCl 3%, $\Omega = 1000$ tpm.

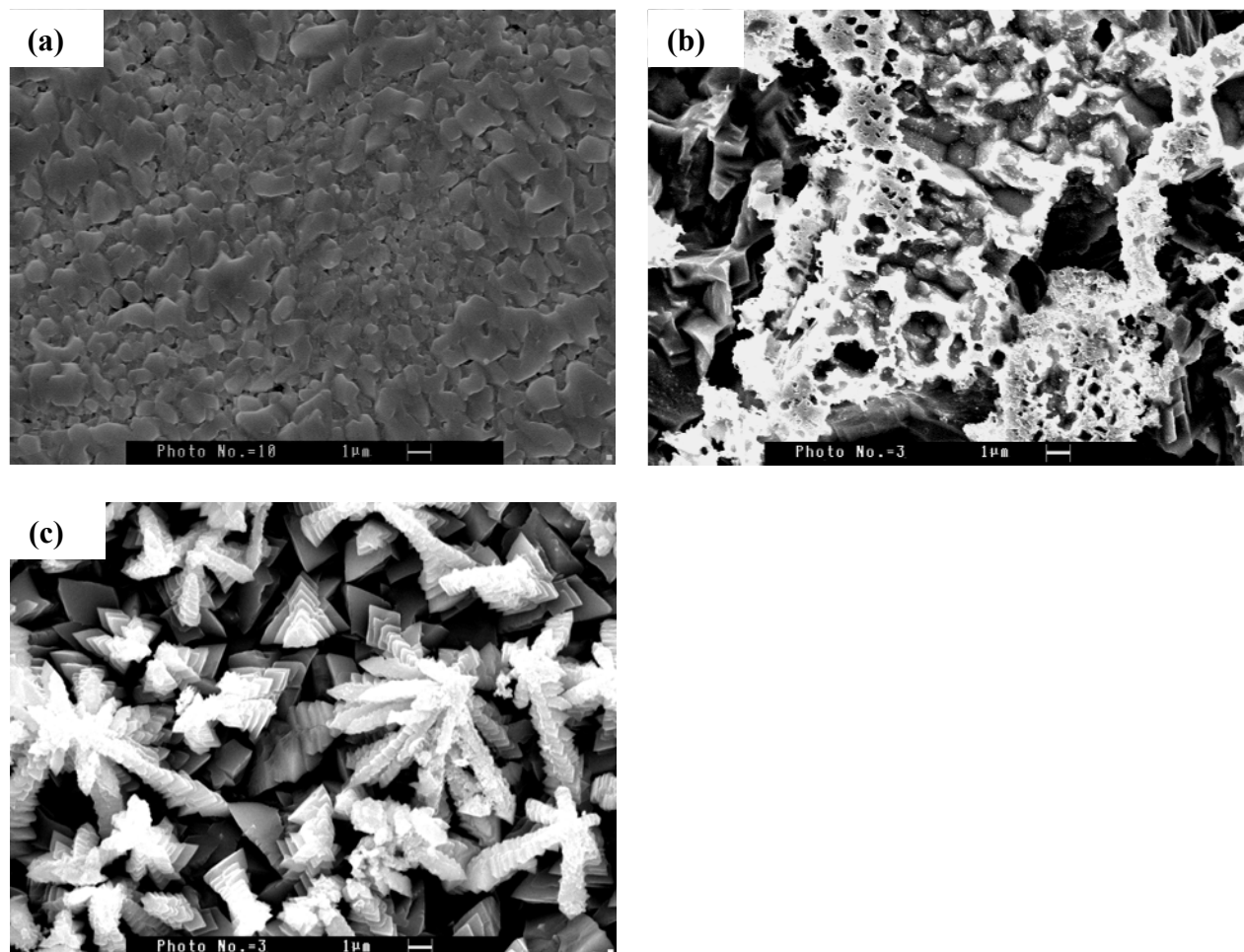
L'apparition des pics à 2, 15 et 72 heures peut s'expliquer par la croissance d'une couche superficielle puis à la dissolution du cuivre. Au-delà de 40 heures d'immersion, le potentiel de corrosion est pratiquement stable et atteint une valeur de -0,17 V/ECS, ce qui explique que la surface de métal soit totalement recouverte par une couche de produits de corrosion à savoir les oxydes de cuivre (Cu_2O et CuO), les chlorures de cuivre (CuCl et CuCl_2) et l'atacamite ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$).

2-2 Étude à temps d'immersions longs

Des photos MEB ont été prises après immersion au potentiel de circuit ouvert: une semaine en mode statique, 46 heures et 1 semaine avec une électrode tournante à 1000 tpm, afin de caractériser l'état de la surface de l'électrode de cuivre dans NaCl 3%. Les morphologies des produits de corrosion observées au MEB sont représentées sur les figures III-2a, III-2b et III-2c.

Sur la micrographie III-2a, l'observation au MEB de l'électrode statique immergée une semaine dans la solution corrosive montre une corrosion généralisée et uniforme qui produit une couche d'oxyde de cuivre Cu_2O caractérisée de grosses et moyennes cristallites.

La couche a une épaisseur de plusieurs micromètres. Des inhomogénéités sont observées pour l'électrode de cuivre tournante (figure III-2b).



Figures III-2 : Observations au MEB d'une électrode de cuivre après une semaine d'immersion dans NaCl 3% avec une électrode statique (a) et une électrode tournante à $\Omega = 1000$ tpm : une semaine d'immersion (b), 46 heures d'immersion (c).

L'observation au MEB de l'électrode montre une attaque de la surface sous les produits de corrosion. La morphologie est un agglomérat de grains dont les formes sont moins bien définies. La figure III-2c révèle une microstructure dendritique de la surface de l'électrode de cuivre immergée 46 heures et montre une dégradation de cette dernière. La morphologie est un agglomérat de grains dont les formes sont bien définies (des cristaux prismatiques). L'observation à l'œil nu de l'électrode montre une couche verte qui couvre la totalité de la surface (figure III-3).

De plus, les analyses Raman et EDS révèlent que les trois électrodes sont couvertes par des produits qui n'ont pas la même composition chimique.

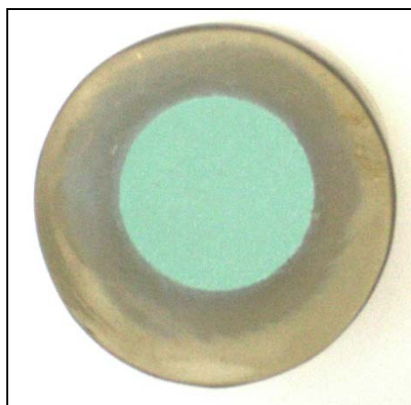
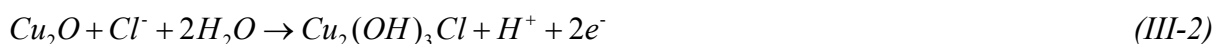
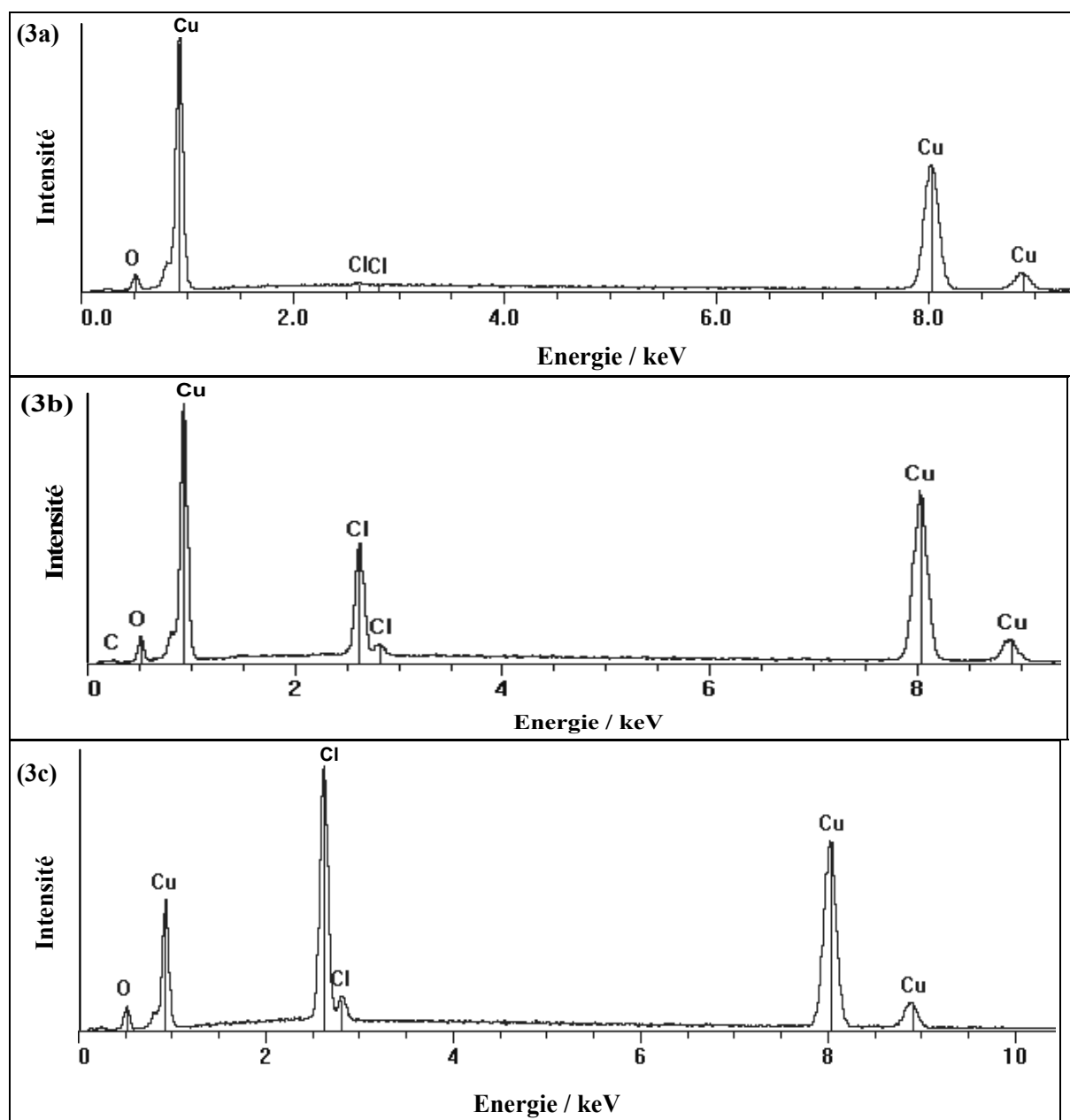


Figure III-3 : Photo d'une électrode de cuivre immergée 46 heures dans NaCl 3%, $\Omega = 1000$ tpm.

L'analyse EDS montre la présence des pics de cuivre et d'un pic d'oxygène à 0,5 keV, dans les produits de corrosion formés sur l'électrode de cuivre statique et la présence des pics des éléments cuivre à 0,93 et 8,05 keV, chlore à 2,62 keV et oxygène à 0,5 keV sur la surface de l'électrode de cuivre tournante. La différence entre statique et tournant est la présence de Cl dans le second cas. La rotation favorise la diffusion de CuCl_2^- vers la solution et accélère la corrosion [10]. Les produits de corrosion formés lors de la rotation d'une électrode de cuivre à 1000 tpm sont le CuCl, CuCl_2 , l'atacamite ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) et Cu_2O . Cela est dû à l'immersion du cuivre dans une solution contenant des ions chlorure pendant une longue durée où Cu_2O formé (réaction III-1) s'hydrolyse pour former une couche d'atacamite (réaction III-2).



L'analyse EDS effectuée sur la surface du cuivre après 46 heures d'immersion montre que le composé vert qui couvre toute la surface est constitué de cuivre, de chlore et de l'oxygène (figure III-4).



Figures III-4: Spectres EDS de la surface du cuivre après une semaine d'immersion dans une solution de NaCl 3% aérée avec une électrode statique (a) et tournante (b), tournante à 46 heures d'immersion (c).

La spectrométrie Raman réalisée *ex situ* a permis de mettre en évidence les bandes caractéristiques de Cu_2O (des bandes vers 147, 526 et 624 cm^{-1}) pour l'électrode statique immergée dans NaCl 3% aéré (figure III-5a) et les bandes caractéristiques de l'atacamite (une bande à 511 cm^{-1} et deux triplets entre 900 et 1000 cm^{-1} et entre 3300 et 3400 cm^{-1}). De plus des bandes caractéristiques attribuées à l'oxyde de cuivre Cu_2O sont également observées sur électrode tournante (figure III-5b). Le spectre Raman de la surface de l'électrode tournante pour une électrode après 46 heures d'immersion au potentiel de corrosion est reporté sur la

figure III-5c. Ce spectre présente des bandes caractéristiques de l'atacamite (trois bandes vers 3309, 3355 et 3441 cm^{-1} caractéristiques du groupement OH de l'atacamite).

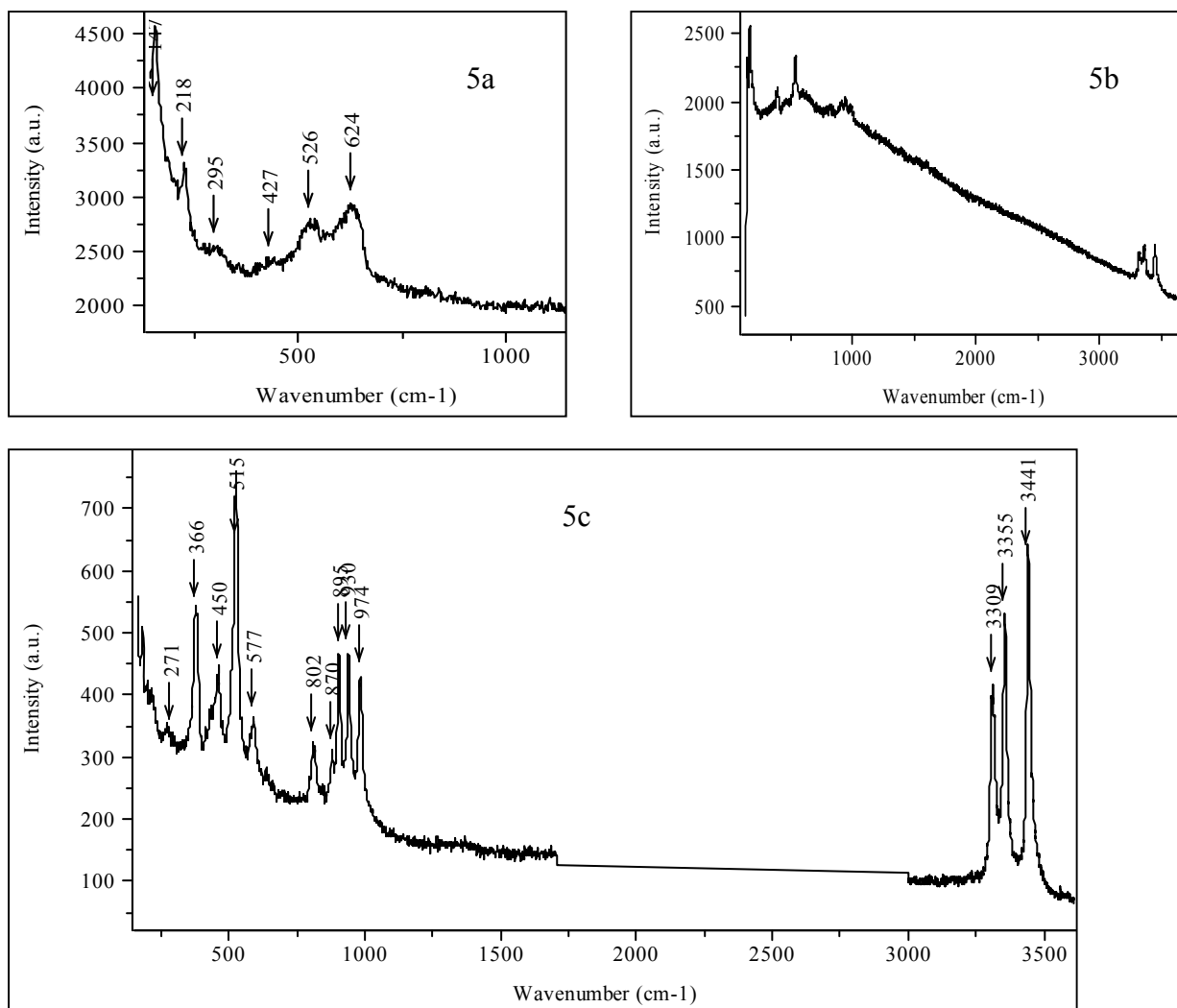


Figure III-5 : Spectres Raman *ex situ* de la surface de l'électrode de cuivre après 1 semaine d'immersion dans NaCl 3 % aéré avec une électrode statique (a) et une électrode tournante à $\Omega = 1000$ tpm : une semaine (b), 46 heures (c) d'immersion.

2-3 Courbes courant-potentiel

Ces courbes ont été obtenues avec une vitesse de balayage de 1 mV/s, ce qui correspond à un état quasi-stationnaire. Avant toute expérience, l'électrode est maintenue préalablement immergée 1 heure au potentiel libre avec une vitesse de rotation de 1000 tpm.

2-3-1 Polarisation anodique

La figure III-6 montre la courbe de polarisation anodique du cuivre en milieu NaCl 3%. Le mécanisme de dissolution anodique en présence de chlorure est bien connu et est caractérisé par deux étapes successives :



La première étape correspond à la formation de CuCl (espèce adsorbée) entre le potentiel de corrosion et 0,1 V/ECS, s'accompagnant de la dissolution du cuivre sous forme d'ions CuCl_2^- , puis dissolution d'espèces de Cu(II) pour des potentiels plus anodiques. Cette réaction est sous contrôle mixte activation-diffusion.

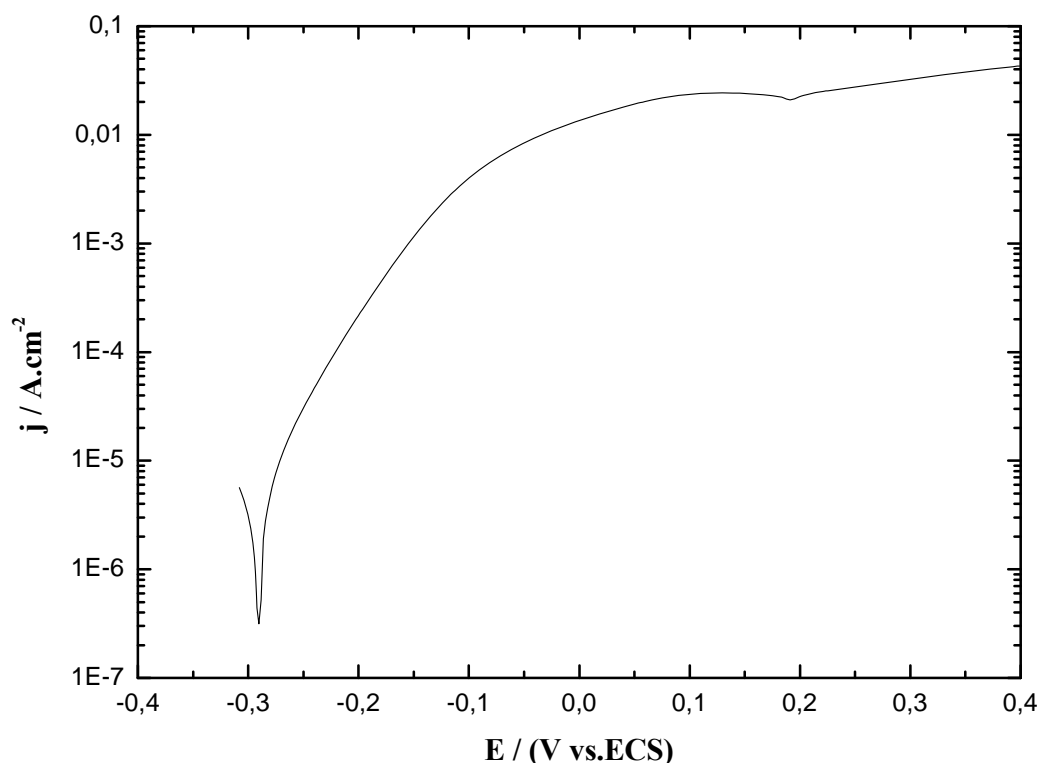


Figure III-6 : Courbe de polarisation anodique d'une électrode de cuivre après 1 heure d'immersion dans NaCl 3% aéré, $v = 1 \text{ mV/s}$, $\Omega = 1000 \text{ tpm}$.

2-3-2 Polarisation cathodique

La cinétique de la corrosion dépend des deux demi-réactions d'oxydoréduction anodique et cathodique. En solution aérée, la réaction de réduction du dioxygène est favorisée. Les densités de courant de corrosion augmentent, rendant le matériau plus sensible à la corrosion. La réduction du dioxygène joue donc un rôle primordial dans le mécanisme et la cinétique de corrosion. Cette réaction cathodique est considérée comme la force motrice de la corrosion.

La courbe de polarisation cathodique est présentée sur la figure III-7. On observe une variation sensiblement linéaire de -0,3 V/ECS à -0,6 V/ECS, traduisant l'existence d'un

domaine contrôlé par la cinétique puis entre -0,65 à -1,2 V/ECS un palier de diffusion attribué au transport du dioxygène dissous vers l'électrode.

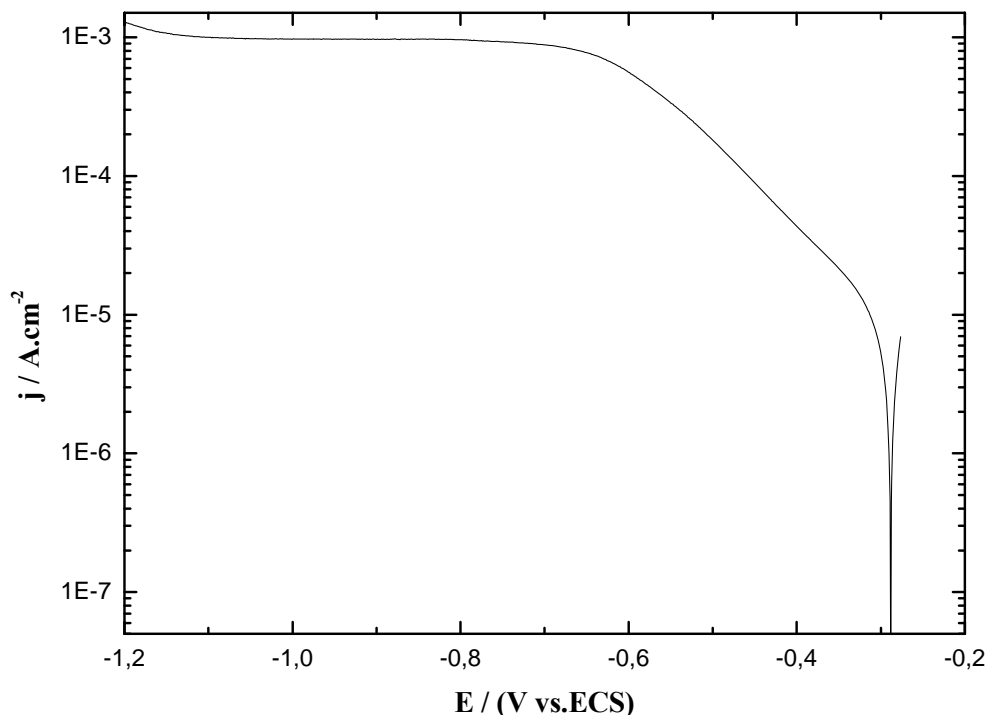


Figure III-7 : Courbe de polarisation cathodique d'une électrode de cuivre après 1 heure d'immersion dans NaCl 3% aéré, $v = 1 \text{ mV/s}$, $\Omega = 1000 \text{ tpm}$.

2-4 Influence de la vitesse de rotation sur la réduction de l'oxygène

Pour un potentiel correspondant à un point situé sur le palier de diffusion, la densité du courant limite de diffusion est proportionnelle à la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode et sa valeur est donnée par la loi de Levich [258] :

$$j_L = 0,62nC_0FD^{2/3}v^{-1/6}\Omega^{1/2} \quad (III-5)$$

Où

D : coefficient de diffusion de l'espèce électroactive (cm^2s^{-1}),

v : viscosité cinématique du milieu = $10^{-2} \text{ (cm}^2\text{s}^{-1}\text{)}$,

F : constante de Faraday = 96500 C.mol^{-1} ,

n : nombre d'électrons échangés dans la réaction globale (ici $n=4$),

C_0 : concentration au sein de la solution de l'espèce électroactive ($C_0 = 2 \times 10^{-7} \text{ mole.cm}^{-3}$),

Ω : vitesse de rotation du disque tournant (rad.s^{-1}).

Le tracé des courbes $-j_L = f(\Omega^{1/2})$ pour un potentiel donné, permet de confirmer l'existence éventuelle d'un phénomène de diffusion pouvant contrôler partiellement ou totalement la vitesse de corrosion.

La courbe de Levich obtenue avec le cuivre après 1 h d'immersion dans une solution de NaCl 3% est présentée dans les figures III-8(a-d) pour des vitesses de rotation variant de 200 à 3600 tpm. Ces courbes ont été tracées pour quatre valeurs de potentiel -0,5, -0,6, -0,7 et -0,8 V/ECS.

La représentation graphique de $-j_L = f(\Omega^{1/2})$ est une droite conformément à l'expression de Levich. Pour un potentiel -0,5 V/ECS, la droite ne passe pas par l'origine et les points s'écartent légèrement de la droite, ce qui signifie que le processus n'est pas seulement gouverné par la diffusion pure mais un autre phénomène contribue à la limitation du processus réactionnel à la surface de l'électrode de cuivre, confirmant les observations déjà faites par de nombreux auteurs [10,34] concernant le domaine d'existence du plateau de diffusion d' O_2 . On l'observe à partir de -0,6 ou -0,65 V/ECS. Pour des potentiels -0,6, -0,7 et -0,8 V/ECS, la droite présente une ordonnée à l'origine nulle, ce qui traduit que sur le palier, la réaction est sous contrôle diffusionnel pur de l'oxygène.

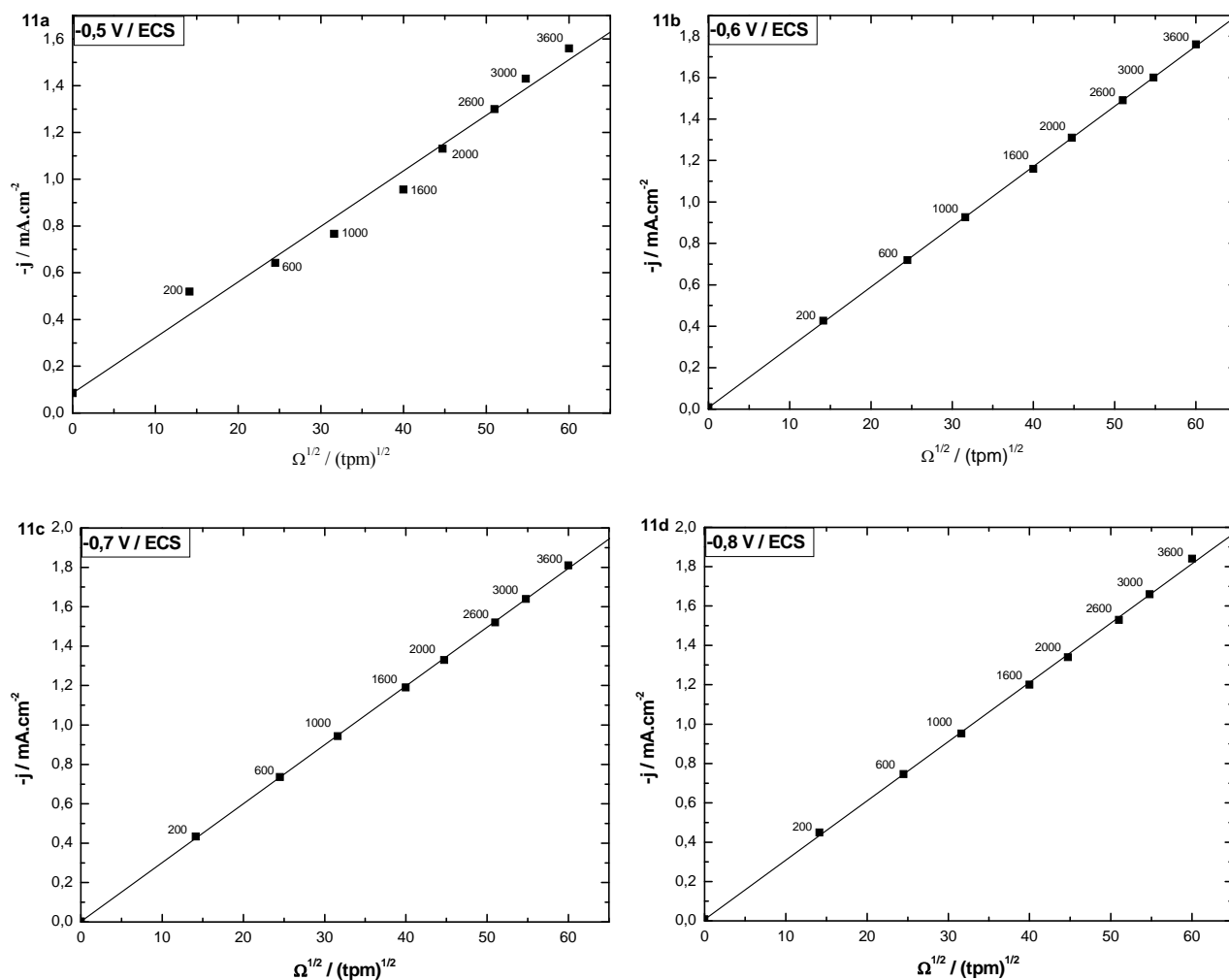


Figure III-8 : Variation du courant limite de diffusion cathodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode de cuivre immergée dans NaCl 3% aéré à différents potentiels : -0,5 V/ECS (a) ; -0,6 V/ECS (b) ; -0,7 V/ECS (c) ; -0,8 V/ECS (d).

L'expression (III-5) nous permet de calculer le coefficient de diffusion de l'oxygène. Nous pouvons remarquer, à partir des valeurs du tableau III-1, que le coefficient de diffusion de l'oxygène est quasiment constant pour chaque vitesse de rotation. La valeur moyenne est de $2,68 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$, ce qui est en bon accord avec la valeur de la littérature $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ pour $n = 4$ [10,259,260].

Tableau III-1 : Détermination du coefficient de diffusion à différentes vitesses de rotation.

Ω (tpm)	$D \times 10^5$ (cm ² .s ⁻¹)		
	-0,6 V/ECS	-0,7 V/ECS	-0,8 V/ECS
200	2,72	2,80	2,95
600	2,61	2,70	2,76
1000	2,60	2,68	2,72
1600	2,70	2,70	2,70
2000	2,58	2,58	2,58
2600	2,62	2,62	2,62
3000	2,64	2,59	2,89
3600	2,70	2,70	2,70

2-5 Croissance du film de Cu₂O à la surface du cuivre

De nombreux travaux portant sur la corrosion du cuivre se sont focalisés sur l'étude et la détermination de certaines propriétés de Cu₂O, telles que sa composition, son épaisseur, sa morphologie et sa structure. Nous nous sommes intéressés à l'évolution de l'oxyde de cuivre Cu₂O en fonction du temps d'immersion (figure III-9). Les expériences ont été effectuées en utilisant une électrode tournante à la vitesse $\Omega = 1000$ tpm. Le tracé des courbes de réduction est réalisé pour une vitesse de balayage en potentiel de 1 mV/s.

Le pic initial de réduction correspond à l'oxyde Cu₂O formé en solution. Ce pic se déplace progressivement vers des potentiels plus négatifs avec le temps d'immersion (de -0,93 V/ECS pour $t = 15$ h à -1 V/ECS pour $t = 111$ h). L'augmentation du courant de pic traduit l'augmentation au cours du temps de l'épaisseur de la couche de Cu₂O. Le déplacement du pic traduit la modification éventuelle des propriétés conductrices du film et/ou l'augmentation de la quantité de substances réduite. Ces résultats sont les conséquences de changements importants de la surface du cuivre. On constate aussi que la quantité de Cu₂O présente à la surface de l'électrode est plus faible lorsque l'électrode est en rotation, et qu'aucun pic n'a été observé aux premières heures d'immersion.

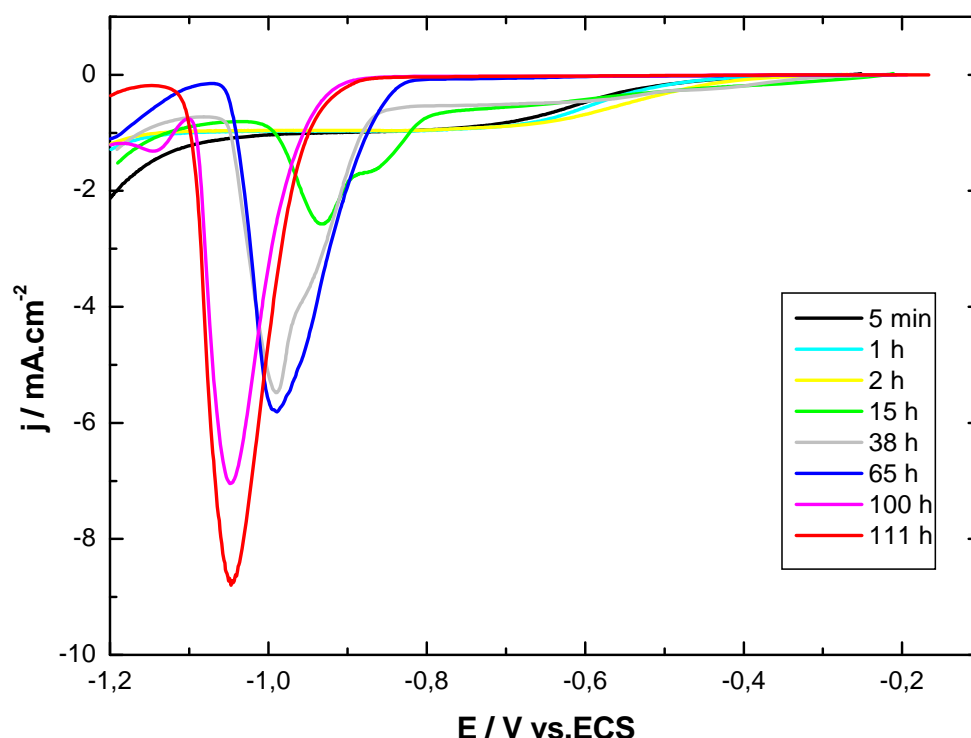


Figure III-9 : Evolution du pic de Cu_2O en fonction de la durée d'immersion dans NaCl 3% aéré, $v = 1 \text{ mV/s}$, $\Omega = 1000 \text{ tpm}$.

Pour des temps d'immersion de 15 h et 38 h, il apparaît un épaulement supplémentaire à des potentiels plus positifs -0,86 et -0,95 V/ECS respectivement et dont l'intensité diminue avec le temps. On observe la disparition de cet épaulement pour des temps d'immersion de 100 h et l'apparition d'un autre pic moins intense à -1,14 V/ECS. Ce dernier pic n'a pas été observé dans d'autres travaux similaires [28,114,162] cependant, on peut l'attribuer à l'atacamite $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$. Le pic de réduction de CuO apparaît à -0,37 V/ECS [79], de même pour le CuCl et CuCl_2 , ils apparaissent à -0,2 mV/ECS. Ces résultats confirment ceux obtenus précédemment par spectroscopie Raman et EDS.

2-6 Chronocoulométrie de la réduction de l'oxyde sur l'électrode de cuivre

Dans le but de compléter l'étude des propriétés de l'oxyde formé sur une électrode de cuivre en milieu NaCl 3%, des techniques coulométriques ont également été utilisées. On remarque que la charge associée au pic Cu_2O est une fonction croissante du temps. En général, plus le temps d'immersion est long, plus la charge est importante et plus le film est épais. Cette augmentation doit être attribuée conjointement à la réduction de Cu_2O et à la réduction de l'oxygène. L'évolution de la charge en fonction du temps est représentée sur la figure III-10.

L'épaisseur d de la couche d'oxyde formée est calculée à partir de la loi de Faraday :

$$d = \frac{q M}{n F \rho S} \quad (III-6)$$

Où : q : quantité de courant ($C.cm^{-2}$),

M : masse molaire de Cu_2O ($M = 143,09 \text{ g.mol}^{-1}$),

n : nombre d'électrons échangés dans la réaction ($n = 2$),

F : constante de Faraday (96500 C.mol^{-1}),

ρ : densité de Cu_2O ($\rho = 6$),

S : surface de l'électrode ($S = 0,63 \text{ cm}^2$).

La courbe $d = f(t)$ montre la croissance de Cu_2O avec le temps (figure III-10). Pour une durée d'immersion supérieure à 100 heures, l'épaisseur du film varie de 2,5 μm . De 65 h à 111 h, l'épaisseur de la couche est presque constante. Cela nous permet de dire que la croissance du film est lente.

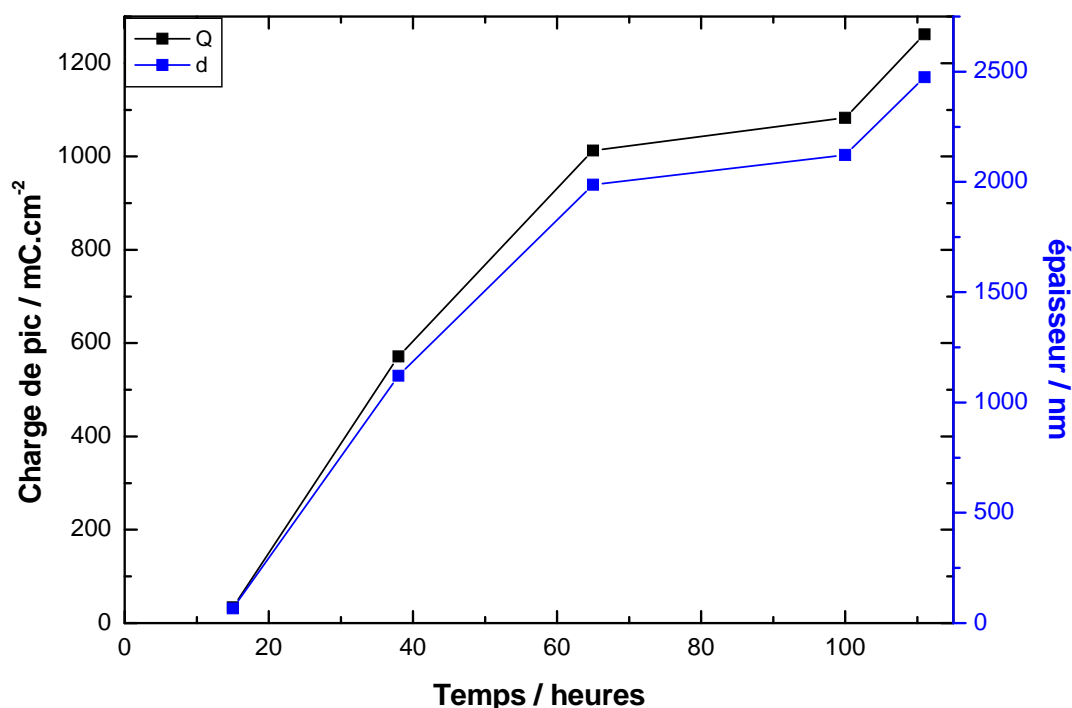


Figure III-10 : Evolution de la charge associée au Cu_2O et variation de l'épaisseur de la couche formée sur la surface de cuivre en fonction du temps d'immersion, $\Omega = 1000 \text{ tpm}$.

2-7 Mesure de la résistance de polarisation

Les valeurs de potentiel de corrosion E_{corr} et de la densité de courant de corrosion j_{corr} sont calculées par une régression non linéaire de la courbe de polarisation anodique (tableau III-2). La figure III-11 présente cet ajustement.

La résistance de polarisation a été déterminée par la pente de la courbe courant-potentiel au potentiel de corrosion :

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta j} \quad (III-7)$$

La densité de courant de corrosion peut également être évaluée en appliquant la relation :

$$j_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (III-8)$$

Avec $B \approx 0,027$

La vitesse de la corrosion correspond au nombre de moles de cuivre oxydées par unité de surface de cuivre et par unité de temps. Elle est déterminée en utilisant la loi de Faraday :

$$v = \frac{M j_{corr}}{n F S \rho} \quad (III-9)$$

Tableau III-2 : Paramètres électrochimiques d'une électrode de cuivre dans NaCl 3% aéré

Electrolyte	E_{corr} V/ECS	j_{corr} A.cm ⁻²	v_{corr} μm.an ⁻¹	R_p (Ω.cm ²)
NaCl 3%	-0,29	9,4 x 10 ⁻⁶	112	2118

On conclut que le film passif de Cu₂O formé sur la surface de cuivre n'arrête pas la réaction de corrosion mais la limite à une vitesse correspondant à quelques microns par année. La présence des ions chlorures compromet la stabilité du film passif et accélère la réaction de corrosion.

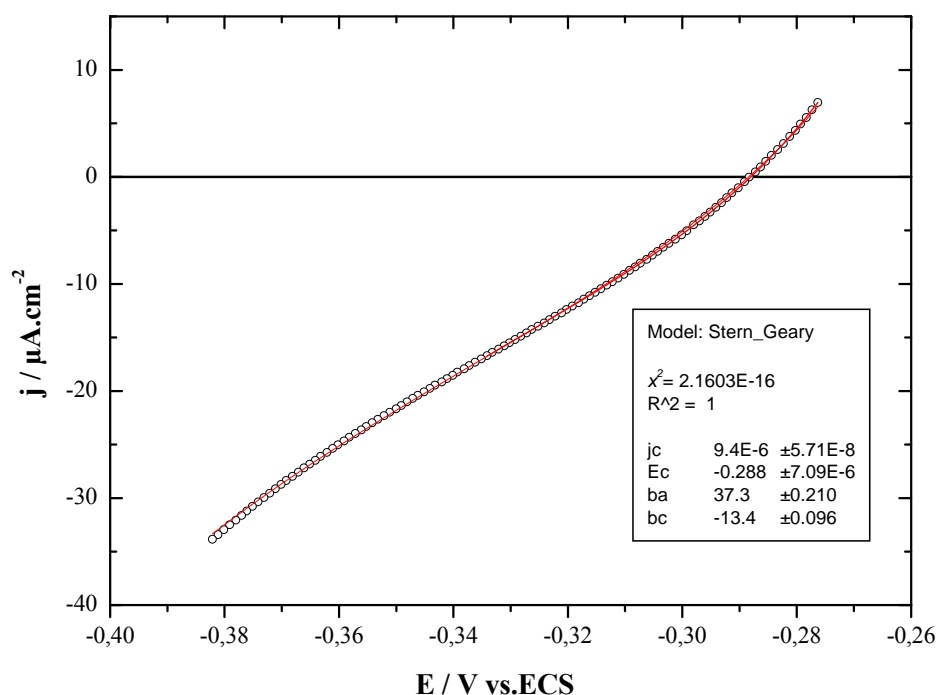


Figure III-11 : Comparaison des données expérimentales des courbes E-j avec les résultats de la régression non linéaire selon l'équation de Stern-Geary pour l'électrode de cuivre immergée 1 heure dans NaCl 3%, $\Omega = 1000$ tpm.

2-8 Courbes courant-temps

Des courbes chronoampérométriques ont été tracées en imposant un potentiel anodique de 0,15 et 0,3 V/ECS de façon à mener l'essai dans le domaine de formation de CuCl et de l'atacamite.

2-8-1 Polarisation anodique à 0,15 V/ECS

La figure III-12 représente la variation de la densité de courant en fonction du temps pour un potentiel de 0,15 V/ECS. L'électrode est maintenue préalablement immergée 1 heure au potentiel de corrosion avec une vitesse de 1000 tpm. La densité de courant anodique diminue brusquement puis se stabilise après 4 min. La densité du courant mesurée pour une solution aérée de NaCl 3% est égale à 25 mA/cm².

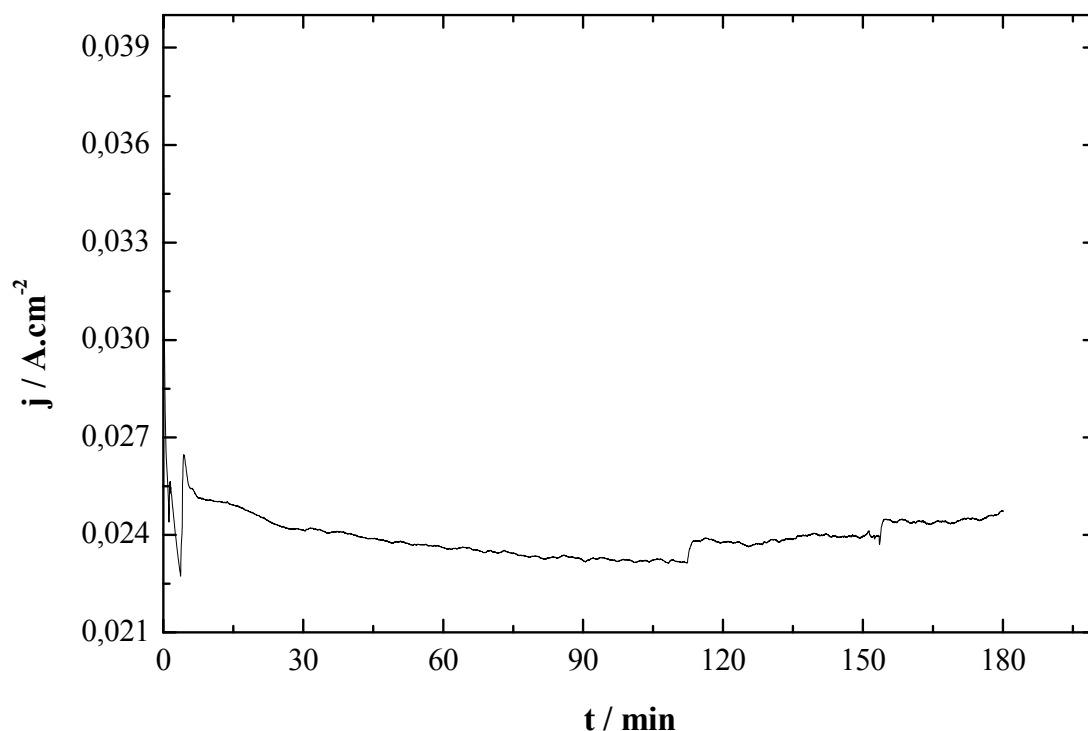


Figure III-12 : Courbe chronoampérométrique d'une électrode de cuivre immergée 1 heure dans une solution aérée de NaCl 3% puis polarisée 3 heures à $E = 0,15$ V/ECS, $\Omega = 1000$ tpm.

L'observation au MEB de la surface après polarisation anodique pendant 3 heures montre une attaque de la surface et la formation des produits de corrosion (figure III-13).

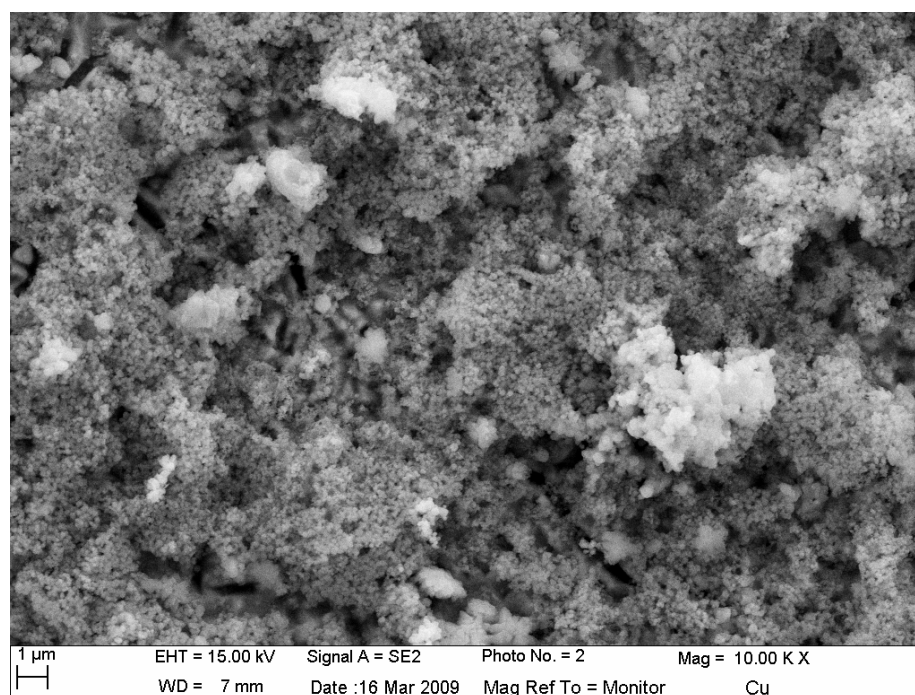


Figure III-13 : Observation MEB d'une électrode de cuivre polarisée à $E = 0,15$ V/ECS pendant 3 heures dans NaCl 3% aéré, $\Omega = 1000$ tpm.

L'analyse élémentaire par EDS montre la présence des éléments chlore et oxygène pouvant correspondre à la formation de CuCl et d'un oxyde ou hydroxyde de cuivre (figure III-14).

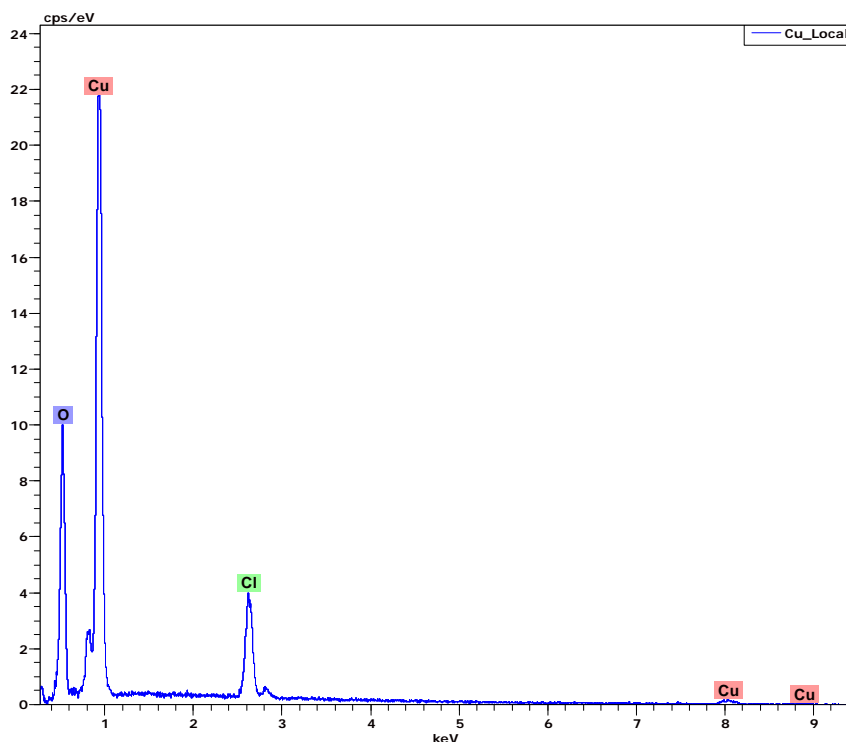


Figure III-14 : Spectre EDS d'une électrode de cuivre polarisée à $E = 0,15$ V/ECS pendant 3 heures dans NaCl 3% aéré, $\Omega = 1000$ tpm.

La figure III-15 représente le spectre Raman de la surface de cuivre immergée 1 heure dans une solution aérée de NaCl 3% puis polarisée à 150 mV/ECS pendant 3 heures. Deux bandes caractéristiques à 528 et 620 cm^{-1} correspondant à l'oxyde de cuivre Cu_2O sont obtenus, mais il faut aussi noter que CuCl est difficilement observable par spectrométrie Raman.

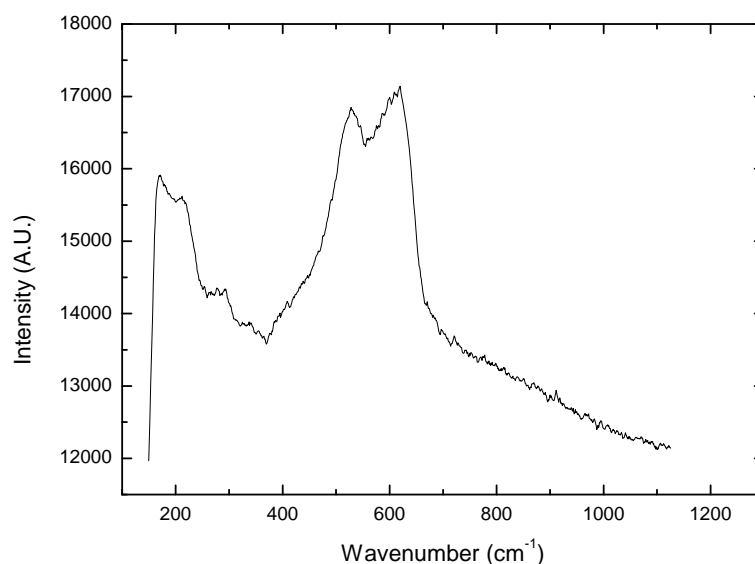


Figure III-15 : Spectre Raman d'une électrode de cuivre polarisée à $E = 0,15$ V/ECS pendant 3 heures dans NaCl 3% aéré, $\Omega = 1000$ tpm.

2-8-2 Polarisation anodique à 0,3 V/ECS

Lorsque l'électrode est polarisée à 0,3V/ECS, la densité de courant anodique diminue brusquement dès les premiers instants de polarisation et atteint 36 mA.cm^{-1} (figure III-16). Elle décroît lentement durant les deux heures de polarisation pour atteindre une valeur de 33 mA/cm^2 .

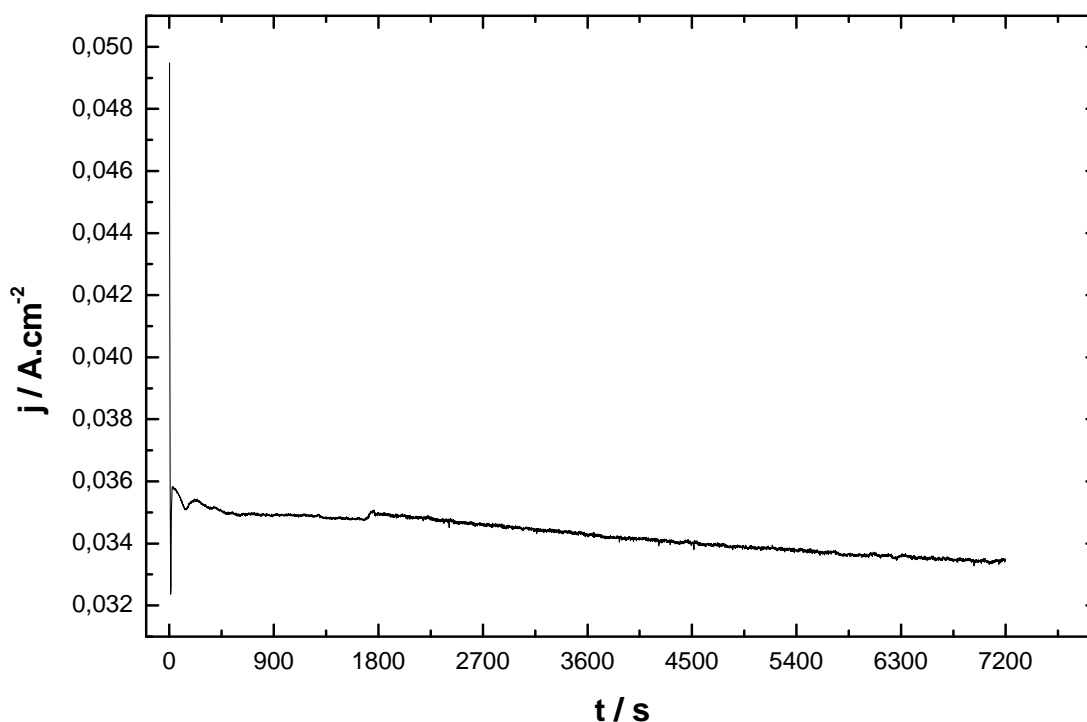


Figure III-16 : Courbe chronoampérométrique d'une électrode de cuivre immergée 1 heure puis polarisée 2 heures dans une solution aérée de NaCl 3%, à $E = 0,3$ V/ECS, $\Omega = 1000$ tpm.

L'observation au MEB de l'électrode montre la dégradation de la surface qui est caractérisée par une dissolution marquée du cuivre. Il s'est formé de grosses cristallites contenant du chlore (figure III-17).

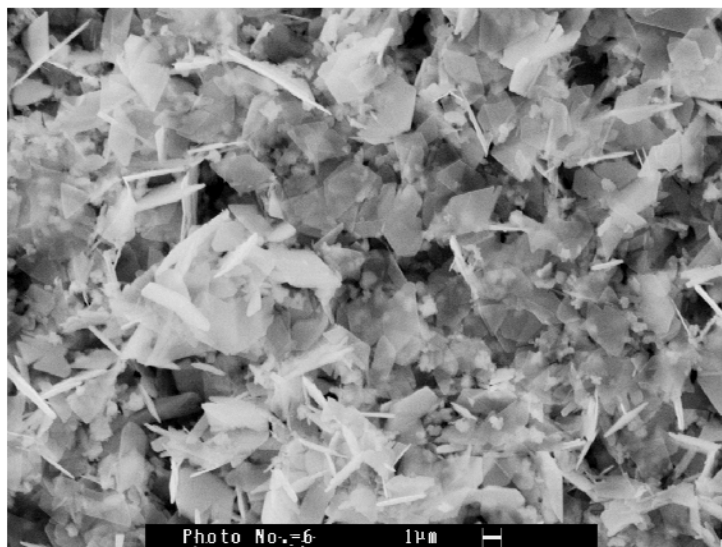


Figure III-17 : Observation MEB d'une électrode de cuivre polarisée à $E = 0,3$ V/ECS pendant 2 heures dans NaCl 3 % aéré, $\Omega = 1000$ tpm

L'analyse EDS montre la présence des pics d'oxygène à 0,5 keV et de chlore à 2,62 keV, dans les produits de corrosion formés sur la surface de cuivre (figure III-18).

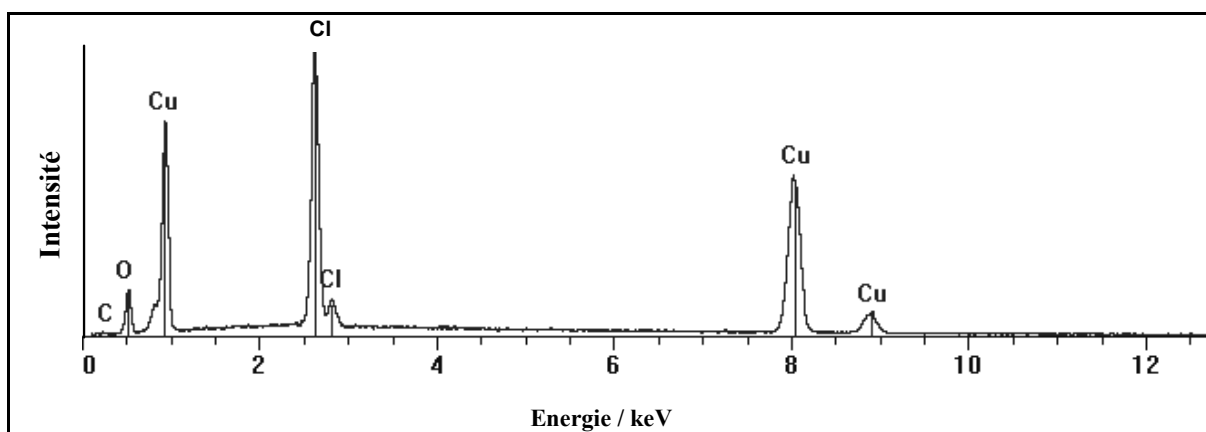


Figure III-18 : Spectre EDS d'une électrode de cuivre polarisée à $E = 0,3$ V/ECS pendant 2 heures d'immersion dans NaCl 3% aéré, $\Omega = 1000$ tpm.

Le spectre Raman (figure III-19) montre deux bandes caractéristiques du groupement OH de l'atacamite situées à 3355 et à 3436 cm^{-1} , ainsi que les bandes caractéristiques à 815 , 907 et 974 cm^{-1} et une bande intense à 510 cm^{-1} . Trois bandes caractéristiques de Cu_2O

apparaissent à 247, 356 et 423 cm^{-1} . Par contre, l'analyse Raman ne permet pas de caractériser les chlorures de cuivre.

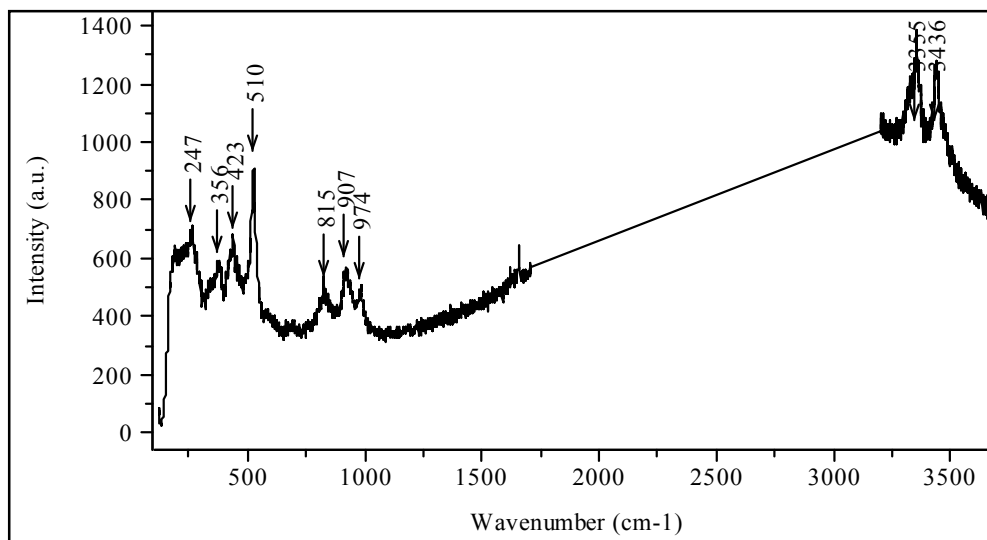


Figure III-19 : Spectre Raman d'une électrode de cuivre polarisée à $E = 0,3 \text{ V/ECS}$ pendant 2 heures dans NaCl 3% aéré, $\Omega = 1000 \text{ tpm}$.

2-9 Spectroscopie d'impédance électrochimique au potentiel E_{corr}

Les figures III-20 et III-21 représentent les diagrammes d'impédance en représentation de Bode et de Nyquist pour une électrode de cuivre immergée dans une solution de NaCl 3% aérée. Ces diagrammes ont été enregistrés au potentiel de circuit ouvert, après 1 heure d'immersion. L'amplitude de la tension sinusoïdale appliquée au potentiel d'abandon est de 10 mV crête à crête, à des fréquences comprises entre 100 kHz et 100 mHz, avec 10 points par décade. La fréquence minimale utilisée pour tracer le diagramme est 0,1 Hz. Au dessous de cette valeur le système ne se trouve pas dans un état stationnaire qui permettrait de mettre en évidence les constantes de temps les plus lentes.

Les diagrammes d'impédance électrochimique se caractérisent par deux constantes de temps (figure III-20). La boucle basse fréquence (BF) est associée à un phénomène diffusionnel en solution. La boucle haute fréquence (HF) est attribuée au transfert de charge accompagnant la dissolution du cuivre. L'intersection du diagramme de Nyquist avec l'axe des réels obtenu par extrapolation à fréquence nulle donne une valeur de R_p de l'ordre de 2300 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ (figure III-21). Cette valeur est en très bon accord avec la valeur de R_p déterminée précédemment par la relation de régression non linéaire (méthode de Stern-Geary).

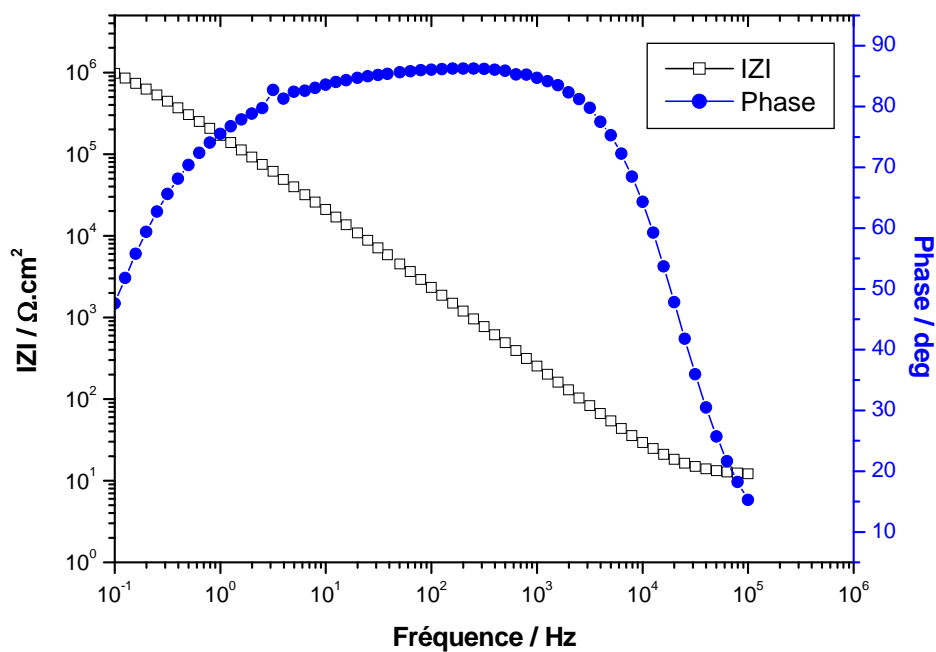


Figure III-20 : Diagramme d'impédance en représentation de Bode, à E_{corr} , d'une électrode de cuivre après 1 heure d'immersion dans NaCl 3% aéré, $\Omega = 1000$ tpm.

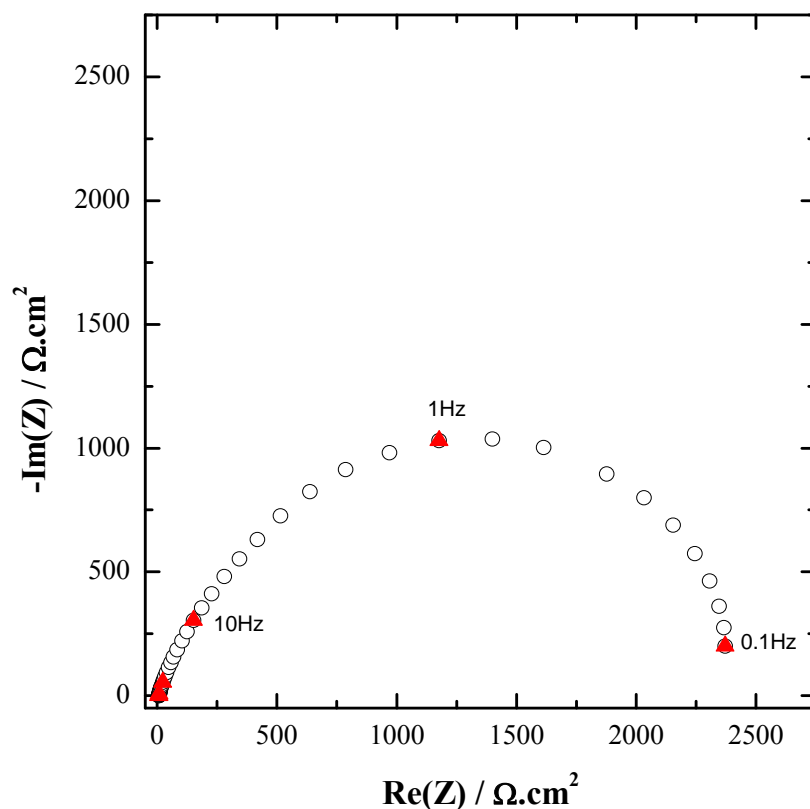


Figure III-21 : Diagramme d'impédance en représentation de Nyquist, à E_{corr} , d'une électrode de cuivre après 1 heure d'immersion dans NaCl 3% aéré, $\Omega = 1000$ tpm.

2-10 Analyse du domaine HF du diagramme d'impédance

La variation du logarithme de la partie imaginaire en fonction du logarithme de fréquences dans le domaine hautes fréquences pour le cuivre immergé 1 heure dans NaCl 3% aéré est présentée sur la figure III-22.

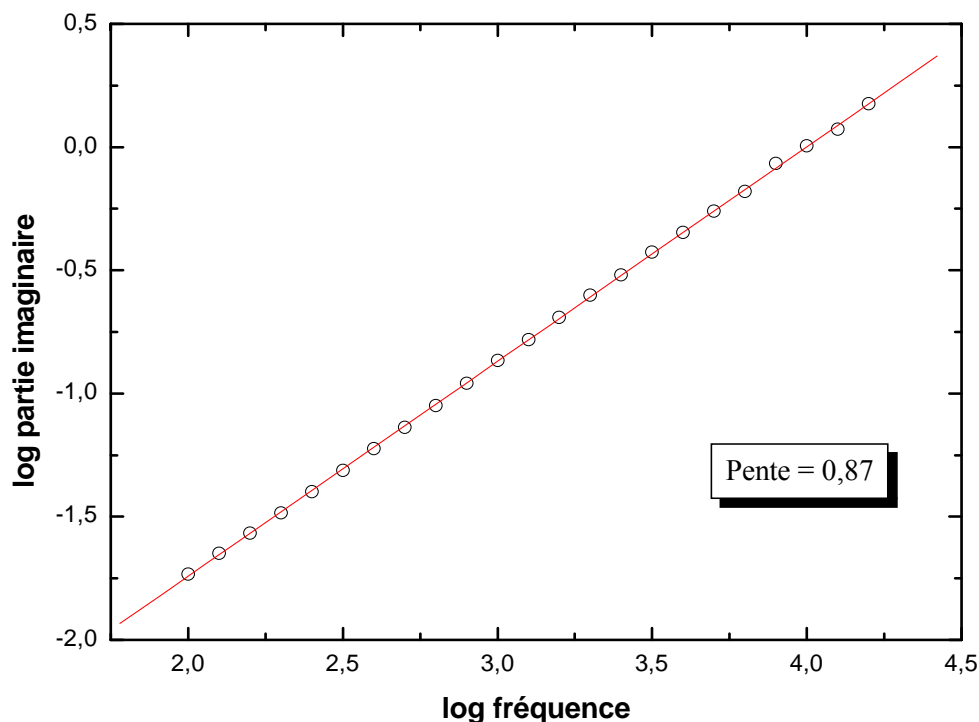


Figure III-22 : Calcul de la pente α pour caractériser la capacité de la partie hautes fréquences.

L'analyse de la partie hautes fréquences des diagrammes d'impédance obtenus pour différents temps d'immersion a mis en évidence des valeurs de α inférieures à un qui correspondent à un comportement de type CPE dans le domaine de fréquences allant de 15,853 kHz à 100,009 Hz (tableau III-3). Il a en particulier été montré que la déviation de α vers des valeurs inférieure à 1 aux hautes fréquences est due aux distributions de courant et de potentiel dans l'électrolyte à proximité de la surface de l'électrode. Ces distributions de courant et de potentiel sont directement liées à la géométrie de l'électrode et/ou à la formation d'un film de produit de corrosion à la surface de l'électrode. Une réactivité hétérogène de l'interface ont aussi être responsable de ce comportement non-linéaire. Ceci est particulièrement vrai lorsque les valeurs de α sont plus petites que 0,95, comme c'est le cas dans ce travail.

Tableau III-3 : Valeurs de α pour le cuivre dans NaCl 3% aéré

Temps d'immersion (h)	1	2	5	10	15	22	30
α	0,87	0,80	0,71	0,73	0,74	0,73	0,74

La valeur de la capacité associée à la boucle capacitive du diagramme d'impédance peut être estimée à partir de la relation (après avoir convertie le CPE en capacité en utilisant la formule de Brug) :

$$C = \frac{1}{2\pi f R} \quad (III-10)$$

Où f correspond à la fréquence caractéristique (déterminée au maximum de la partie réelle de la boucle) et R est le diamètre de la boucle. La valeur de la capacité est de l'ordre de $6,92 \cdot 10^{-5} \text{ F.cm}^{-2}$, ce qui est une valeur acceptable pour une capacité de double couche. Cette valeur est déterminée sur le diagramme d'impédance de l'électrode de cuivre immergée 1 heure dans NaCl 3% aéré.

2-11 Influence de la vitesse de rotation

Les figures III-23 et III-24 présentent les diagrammes d'impédance en représentation de Nyquist et de Bode d'une électrode de cuivre dans NaCl 3% aéré après une heure d'immersion. Les diagrammes d'impédance se caractérisent par deux boucles : aux hautes fréquences une boucle traduit un phénomène de transfert de charge indépendant de la vitesse de rotation attribuée à l'adsorption de CuCl sur la surface de cuivre. Aux basses fréquences, une boucle de diffusion-convection liée à la réaction anodique de dissolution du cuivre et attribuée au transport de CuCl_2 vers l'électrolyte [61]. L'amplitude de la seconde boucle diminue lorsque la vitesse de rotation augmente avec une résistance qui passe de 2300 à $1150 \Omega.\text{cm}^2$ lorsque la vitesse de rotation de l'électrode passe de 1000 à 2000 tpm. Cela traduit que le transport de masse affecte le comportement du cuivre à E_{corr} . Cette remarque permet de confirmer l'attribution de la partie BF au processus de diffusion.

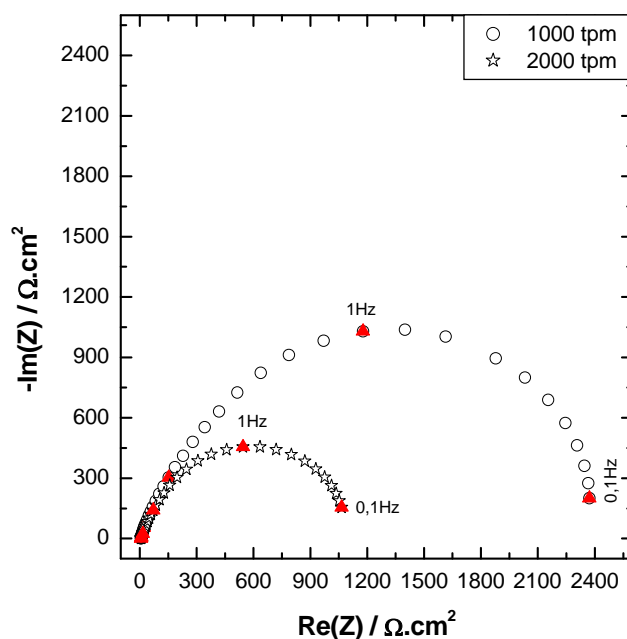


Figure III-23 : Diagrammes d'impédance en représentation de Nyquist, à E_{corr} , d'une électrode de cuivre après 1 heure d'immersion dans NaCl 3% aéré, à deux vitesses de rotation.

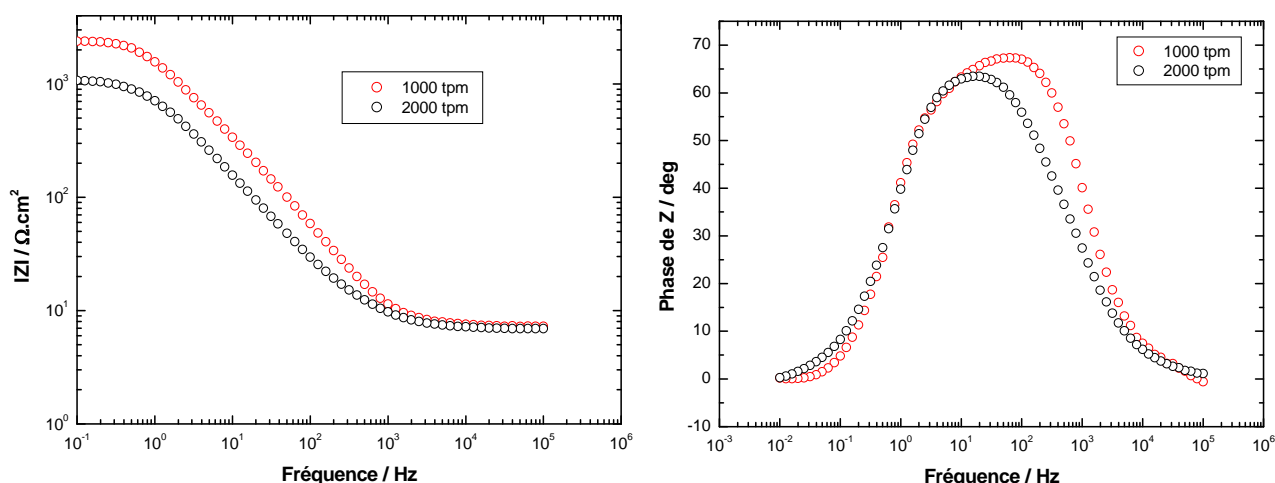


Figure III-24 : Diagramme d'impédance en représentation de Bode, à E_{corr} , d'une électrode de cuivre après 1 heure d'immersion dans NaCl 3% aéré, à deux vitesses de rotation.

2-12 Influence du temps d'immersion sur les diagrammes d'impédance électrochimiques

Nous avons étudié l'évolution du comportement du cuivre en milieu NaCl 3% aéré en traçant les diagrammes d'impédance au potentiel de corrosion en fonction du temps d'immersion de l'électrode à 1000 tpm. Ces diagrammes montrent un comportement capacitif dans tout le domaine de fréquences examinées. L'accroissement de la durée d'immersion se traduit par une diminution de la résistance de polarisation. Elle passe de 2300 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ après une heure d'immersion à environ 600 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ après 5 heures d'immersion. Au-delà de 5 heures, la résistance de polarisation augmente et atteint 1900 $\Omega \cdot \text{cm}^2$ après 30 heures d'immersion. Ces

variations de résistance sont dues à l'évolution progressive des produits de corrosion à la surface de l'électrode.

La valeur de la capacité est de l'ordre de $6,9 \cdot 10^{-5} \text{ F.cm}^{-2}$, ce qui est une valeur acceptable pour une capacité de double couche. Cette valeur est déterminée sur le diagramme d'impédance de l'électrode de cuivre immergée 1 heure dans NaCl 3% aéré.

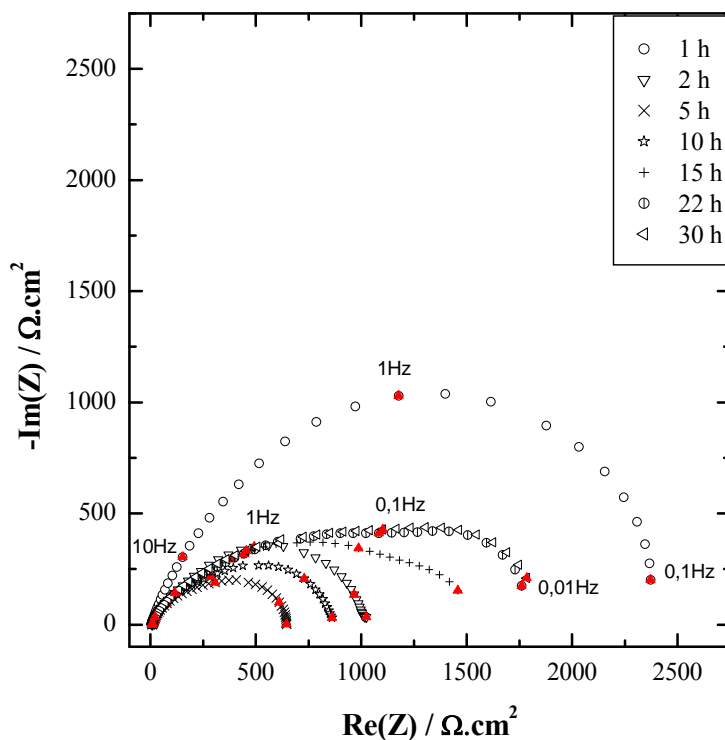


Figure III-25 : Diagrammes d'impédance d'une électrode de cuivre dans NaCl 3% aéré, $\Omega = 1000 \text{ tpm}$ à E_{corr} .

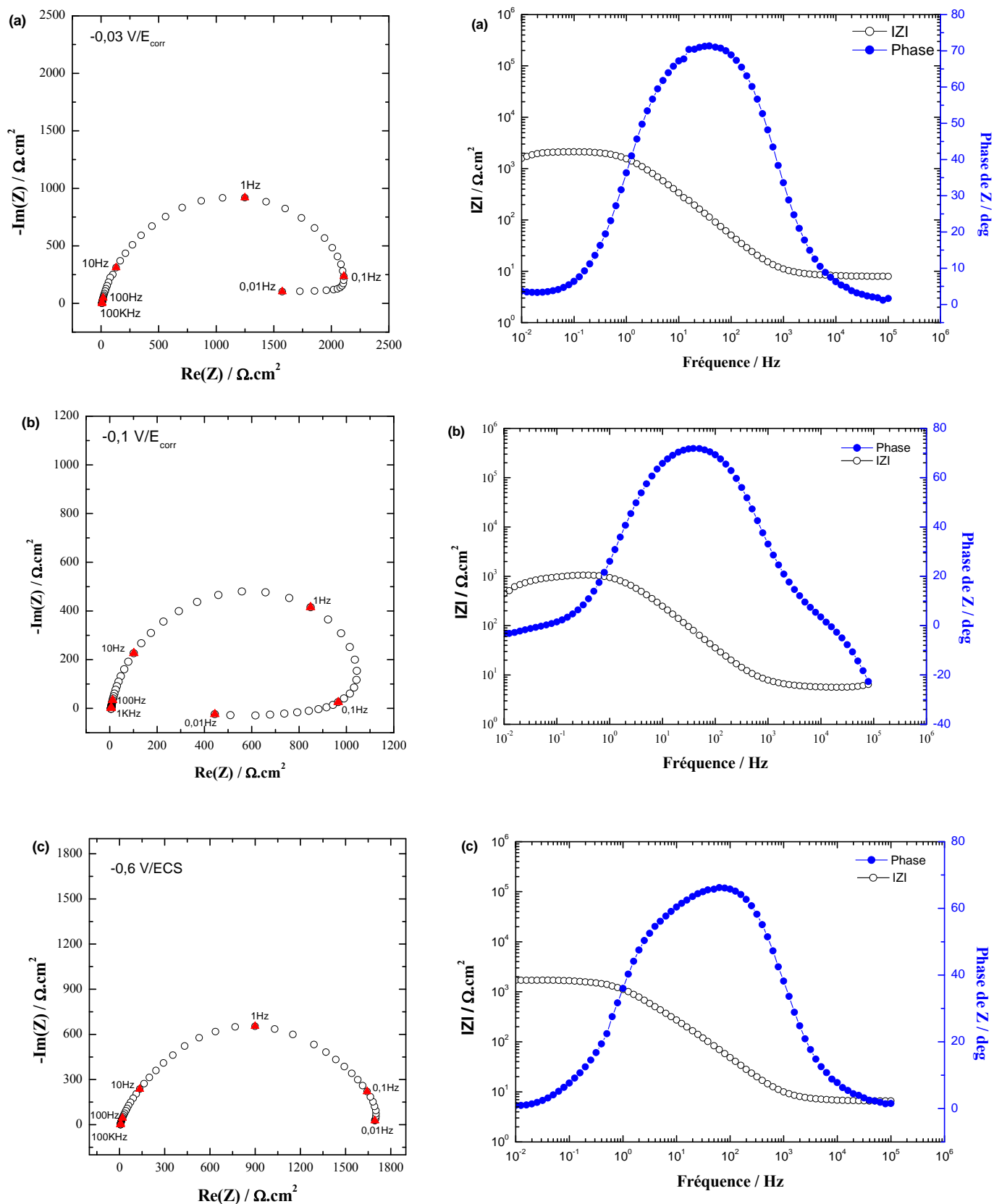
2-13 Effet des potentiels sur les impédances électrochimiques

Cette étude a été complétée par des mesures d'impédance électrochimique à différents potentiels.

➤ *Surtension cathodique*

Les figures III-26 (a-c) représentent les diagrammes d'impédance électrochimique du cuivre dans NaCl 3% aéré, après 1 heure d'immersion aux potentiels $-0,03 \text{ V}/E_{\text{corr}}$, $-0,1 \text{ V}/E_{\text{corr}}$ et $-0,6 \text{ V}/E_{\text{CS}}$. Les diagrammes à $E = -0,03$ et $-0,1 \text{ V}/E_{\text{corr}}$ sont caractérisés par une boucle capacitive dans la partie des hautes et des moyennes fréquences et une dérive qui ressemble à une boucle inductive dans le domaine des basses fréquences. Cette dernière caractéristique correspond en fait à un système qui n'est pas à l'état stationnaire sur la gamme de temps considérée (0,1 Hz) et est difficilement interprétable. Pour un potentiel de $-0,6 \text{ V}/E_{\text{CS}}$,

potentiel situé sur le plateau de diffusion de l'oxygène, la résistance de polarisation est grande, de l'ordre de $17 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$. Les diagrammes d'impédance électrochimique présentés sur les figures III-26c sont caractérisés par une boucle capacitive. La figure III-27 présente les diagrammes tracés à $E = -0,6 \text{ V/ECS}$ en fonction du temps de polarisation dans une solution de NaCl à 3% aérée. Ces diagrammes mettent en évidence une seule boucle capacitive. L'allure et la taille de la boucle ne semblent pas affectées par le temps de polarisation (la résistance de polarisation passe de 750 à $600 \Omega\cdot\text{cm}^2$ pour une polarisation de 11 heures). On en déduit donc que la réaction cathodique a peu d'influence sur l'allure des diagrammes d'impédance mesurés au potentiel de corrosion.



Figures III-26(a-c) : Diagrammes d'impédance du cuivre en milieu NaCl 3% aéré pour différentes surtensions cathodiques : $-0,03 \text{ V}/E_{\text{corr}}$ (a) ; $-0,1 \text{ V}/E_{\text{corr}}$ (b) et $-0,6 \text{ V}/E_{\text{CS}}$ (c), $\Omega = 1000 \text{ tpm}$.

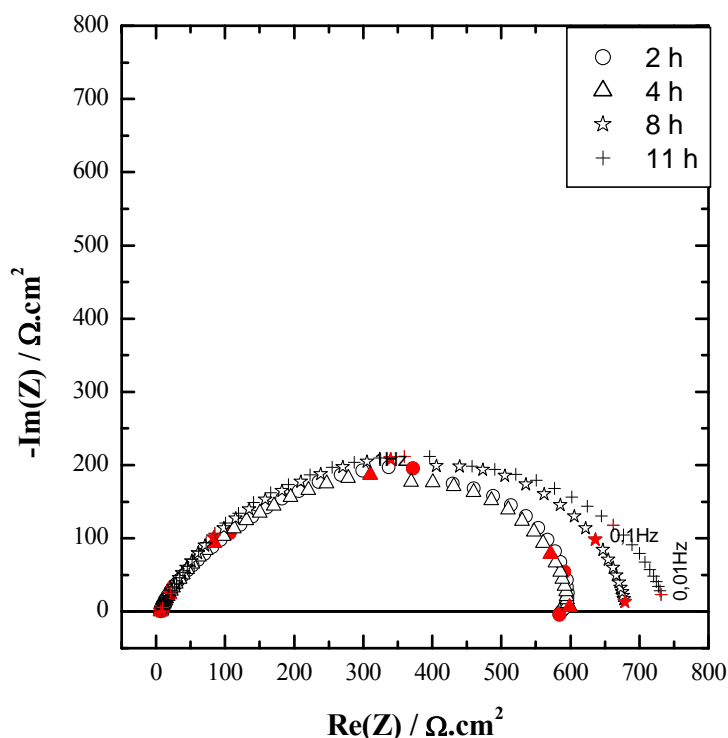
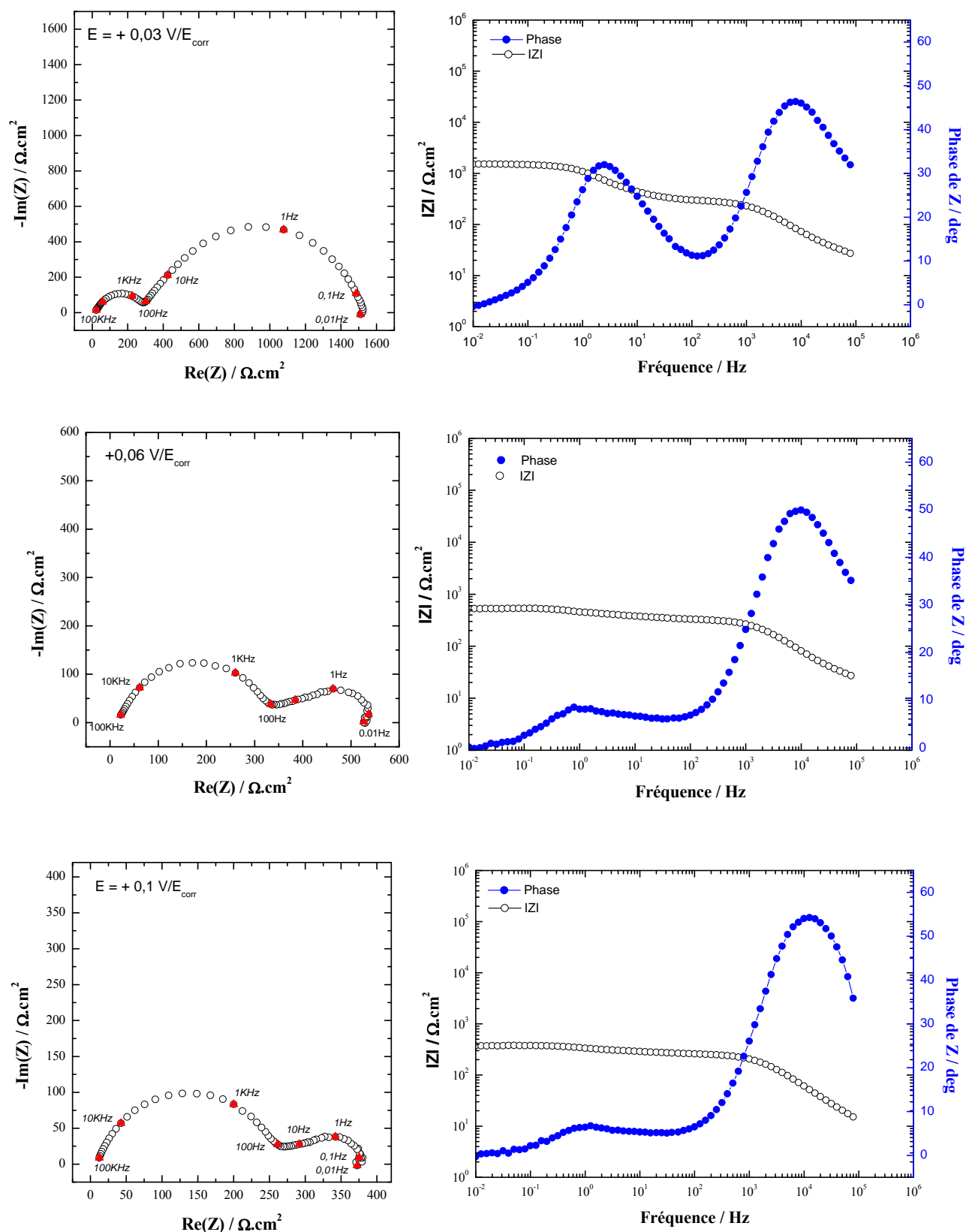


Figure III-27 : Diagrammes d'impédance en représentation de Nyquist d'une électrode de cuivre polarisée à $E = -0,6 \text{ V/ECS}$ après immersion 1 heure dans une solution NaCl 3 % aérée, $\Omega = 1000 \text{ tpm}$

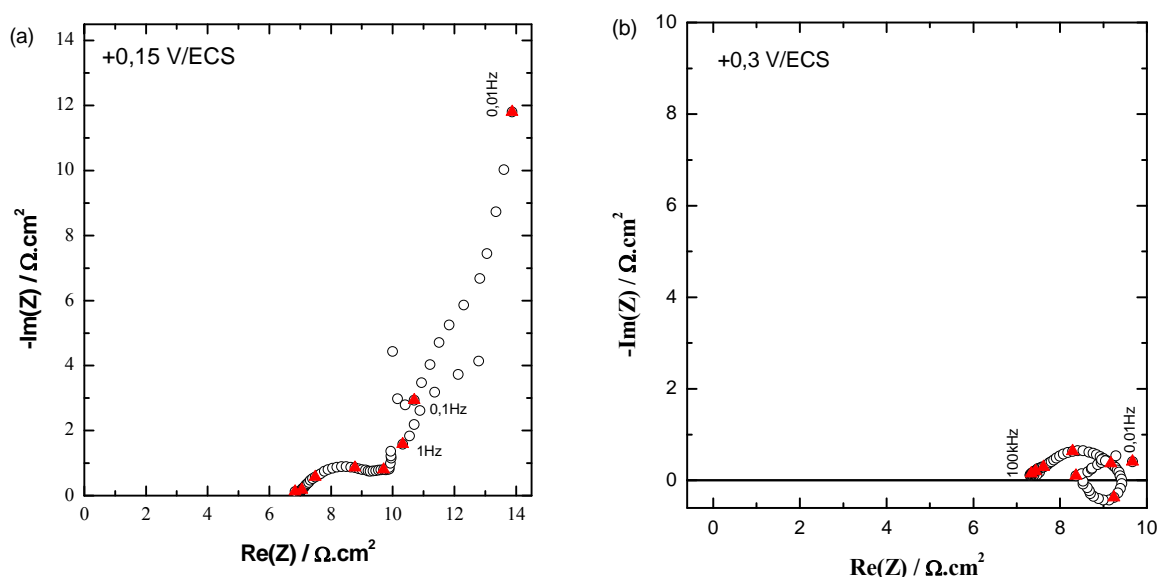
➤ *Surtension anodique*

Les diagrammes d'impédance électrochimique tracés à des potentiels de $+0,03 \text{ V/E}_{\text{corr}}$, $+0,06 \text{ V/E}_{\text{corr}}$, $+0,15 \text{ V/ECS}$ et $+0,3 \text{ V/ECS}$ (figures 28(a-c)) mettent en évidence deux constante de temps pour l'interface sur tout le domaine de fréquences examinées : une boucle HF qui peut être attribuée au transfert de charge en parallèle avec la capacité de double couche et une boucle BF qui est attribuée à la diffusion. Deslouis et coll. [61], pour un potentiel $-0,15 \text{ V/ECS}$, ont simulé le diagramme avec deux capacités et une diffusion. Ils ont attribué la boucle en hautes fréquences à la capacité de double couche en parallèle avec la résistance de transfert de charge. La boucle en moyennes fréquences est attribuée à la relaxation du film de CuCl formé à l'interface lors de la dissolution du cuivre en milieux chlorure et aux plus basses fréquences, la boucle est attribuée à une impédance de transfert de masse.



Figures III-28(a-c) : Diagrammes d'impédance du cuivre en milieu NaCl 3% aéré pour différentes surtensions anodiques : $+0,03 \text{ V}/E_{\text{corr}}$ (a) ; $+0,06 \text{ V}/E_{\text{corr}}$ (b) et $+0,1 \text{ V}/E_{\text{corr}}$ (c), $\Omega = 1000 \text{ tpm}$.

À partir de +0,15 V/ECS, potentiel appartenant au domaine de la rupture de la passivation, on note une instabilité de courant due probablement à une piqûration de l'échantillon (figure III-29a). Il est à noter que l'électrode a été polarisée 3 heures à ce potentiel en tournant à 1000 tpm. Le diagramme d'impédance obtenu par polarisation de l'électrode de cuivre à +0,3 V/ECS pendant 2 heures en tournant à 1000 tpm présente une boucle capacitive en hautes fréquences, une boucle inductive aux moyennes fréquences. Aux basses fréquences, on enregistre une boucle capacitive et une capacité bloquante due à la formation d'une couche d'atacamite à la surface de l'électrode (figure III-29b). Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus à partir de l'analyse des courbes chronoampérométriques.



Figures III-29(a-b) : Diagrammes d'impédance du cuivre en milieu NaCl 3% aéré pour différentes surtensions anodiques : +0,15 V/ECS (a) et +0,3 V/ECS (b), $\Omega = 1000$ tpm

On note alors une diminution de la résistance de polarisation quand la surtension anodique augmente ce qui est en très bon accord avec les résultats donnés précédemment.

3- Étude de la corrosion du cuivre en milieu désaéré de NaCl 3%

3-1 Évolution du potentiel d'abandon en fonction du temps d'immersion

Avant d'étudier le comportement de la corrosion du cuivre en milieu désaéré, il est important de suivre l'évolution de son potentiel de corrosion en fonction du temps d'immersion. Le potentiel diminue rapidement puis se stabilise après environ une demi-heure pour atteindre une valeur quasi-stationnaire de -0,39 V/ECS après une heure d'immersion (figure III-30). D'après Millet [28], la valeur du potentiel de corrosion est d'environ -0,3

V/ECS, valeur de E_{corr} que nous avons déterminé en milieu aéré. Le potentiel de corrosion se déplace fortement dans le domaine négatif.

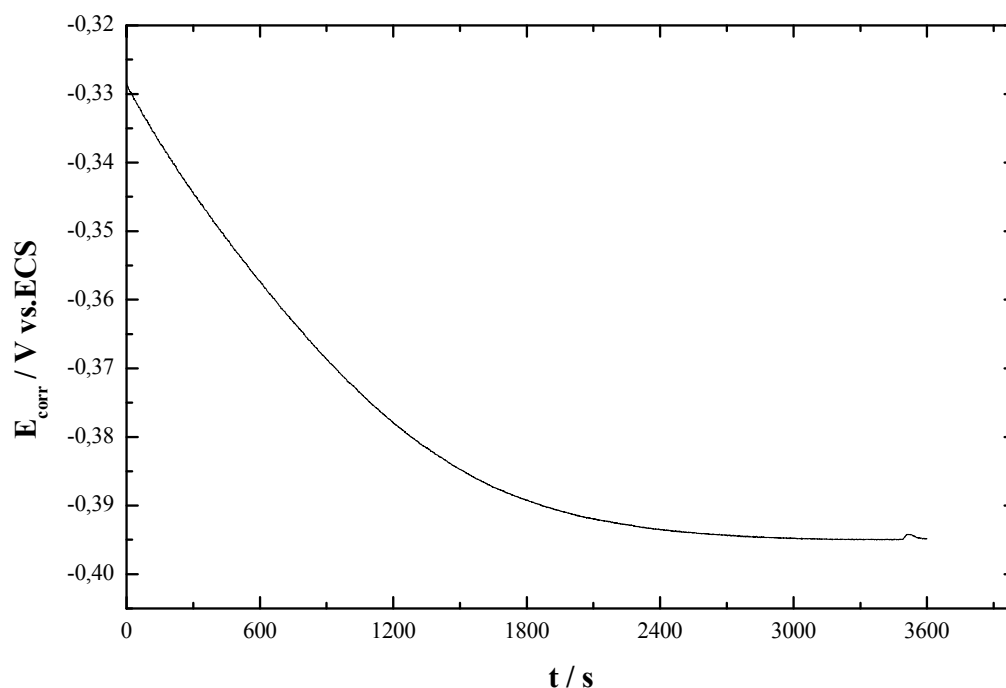


Figure III-30 : Variation du potentiel de corrosion en fonction du temps d'immersion d'une électrode de cuivre en milieu NaCl 3% désaéré, $\Omega = 1000 \text{ tpm}$

3-2 Courbes courant-potentiel

Les courbes anodique et cathodique ont été tracées séparément, à partir d'un potentiel proche du potentiel de corrosion.

3-2-1 Courbe de polarisation anodique

La courbe anodique obtenue en milieu désaéré (figure III-31) est pratiquement superposable à celle obtenue en milieu aéré. La réaction est sous contrôle mixte activation-diffusion. La réaction d'oxydation du cuivre en milieu NaCl 3% désaéré conduit à la formation de CuCl et à la formation d'ions CuCl_2 dans la solution. L'absence d'oxygène dans la solution ne semble modifier ni le mécanisme ni la cinétique du processus anodique.

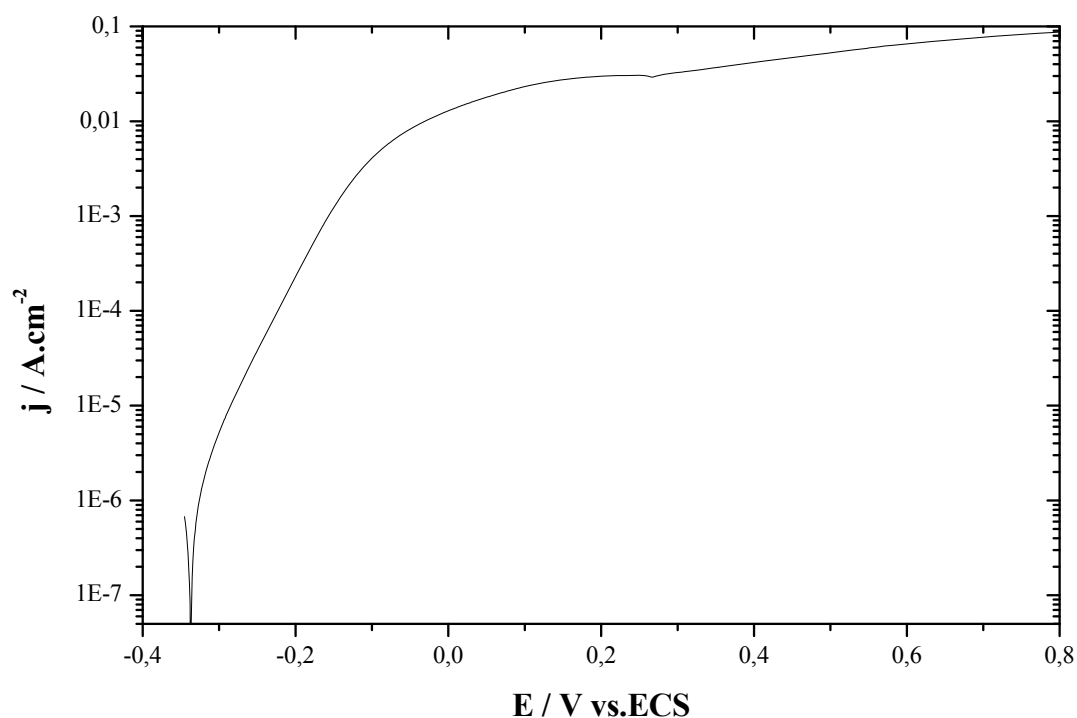


Figure III-31 : Courbe de polarisation anodique du cuivre dans NaCl 3% désaéré, $v = 1 \text{ mV/s}$, $\Omega = 1000 \text{ tpm}$.

3-2-2 Courbe de polarisation cathodique

La courbe cathodique tracée en milieu désaéré présente un palier observé entre -0,50 à -0,95 V/ECS. Ce palier est précédé d'une région où la loi de Tafel n'est pas vérifiée. La densité du courant du palier passe de 1 mA.cm^{-2} en milieu aéré à $6-8 \text{ }\mu\text{A.cm}^{-2}$ en milieu désaéré. La vague de réduction de l'oxygène dissous a presque totalement disparue (la valeur classique de la densité de courant limite de diffusion de l'oxygène dissous est égale à 1 mA.cm^{-2} pour une vitesse de rotation de l'électrode de 1000 tpm). En effet, dans un milieu anaérobie, c'est la réduction de l'eau qui est observée :



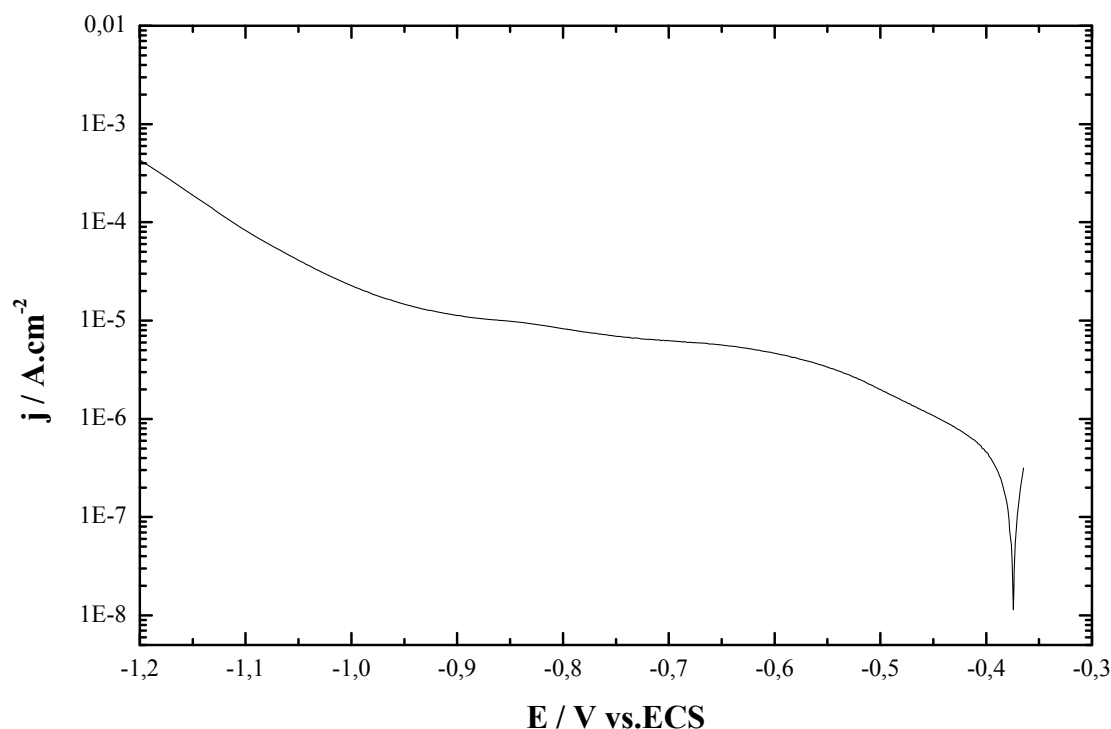


Figure III-32 : Courbe de polarisation cathodique du cuivre dans NaCl 3% désaéré, $v = 1$ mV/s, $\Omega = 1000$ tpm.

3-3 Influence du temps d'immersion sur les courbes cathodiques

Nous avons tracé les courbes de polarisation après 5 minutes, 1 heure et 3 heures d'immersion de l'électrode de cuivre dans NaCl 3% désaéré avec une vitesse de balayage de 1 mV/s. La courbe de polarisation d'une électrode de cuivre en milieu NaCl 3% aéré est également reportée à titre de comparaison. Ces résultats sont présentés sur la figure III-33. La densité du courant cathodique diminue considérablement en fonction du temps d'immersion. Ainsi pour un potentiel de -0,7 V/ECS, la valeur de la densité de courant de corrosion passe de $8,84 \cdot 10^{-4} \text{ A.cm}^{-2}$ en milieu aéré à $8,39 \cdot 10^{-6} \text{ A.cm}^{-2}$ (en valeur absolue) en milieu désaéré et pour une durée d'immersion de 1 heure. Cette faible valeur de la densité du courant est due à la cinétique lente de la réduction de l'eau sur le cuivre sur ce domaine de potentiel. Pour les plus fortes surtensions (c'est-à-dire pour des potentiels inférieurs à -1,2 V/ECS), les courbes en présence et en absence d'oxygène tendent vers la même valeur limite.

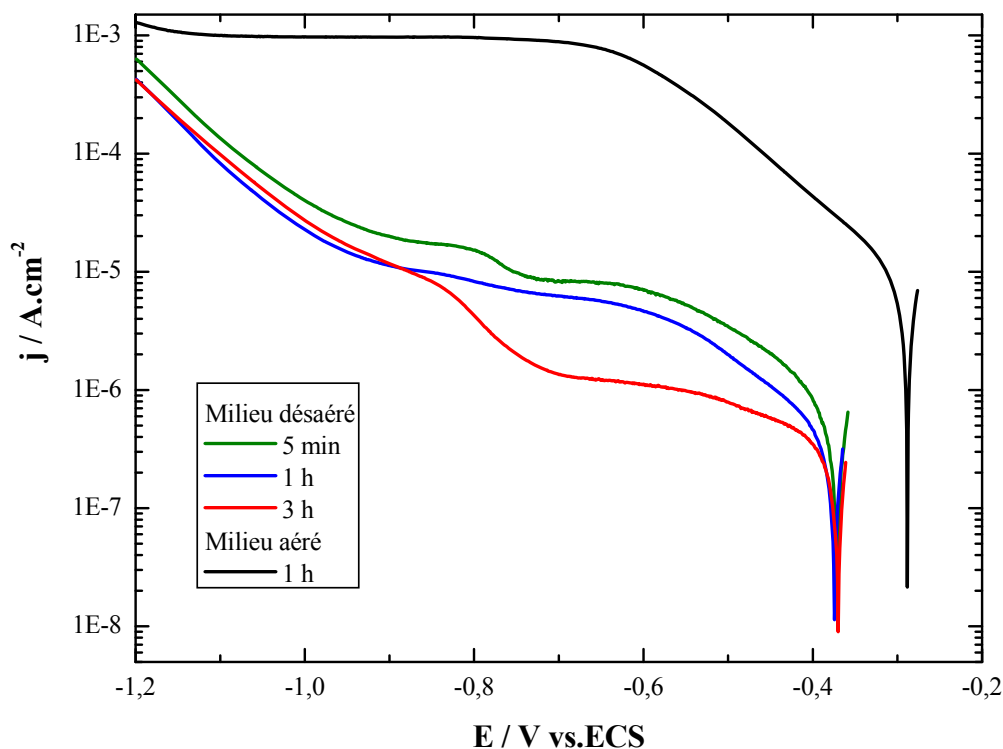


Figure III-33 : Courbes de polarisation cathodique de l'électrode de cuivre en milieu NaCl 3% aéré et désaéré, $v = 1 \text{ mV/s}$, $\Omega = 1000 \text{ tpm}$.

3-4 Spectroscopie d'impédance électrochimique au potentiel de circuit ouvert

Les figures III-34 et III-35 montrent les diagrammes d'impédance en représentation de Nyquist et de Bode pour une électrode de cuivre immergée dans une solution de NaCl 3% désaéré. Ces diagrammes ont été enregistrés au potentiel de circuit ouvert, après 1 heure.

Contrairement à ce qui a été observé en milieu aéré, la représentation de Nyquist dans le plan complexe donne un demi-cercle caractéristique d'une seule boucle capacitive. La boucle de diffusion disparaît. Nous sommes dans le cas d'un demi-cercle, l'extrapolation de la boucle capacitive unique à $\omega \rightarrow 0$ donne une valeur de la résistance de polarisation R_p de l'ordre de $95 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$. Dans les mêmes conditions, Benoît Millet [28] reporte une valeur de la résistance de polarisation de $24,5 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$. De même Heakal et Haruyama [78] ont trouvé une valeur de $9,8 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$. Cette valeur est plus grande que celle obtenue en milieu aéré ($2,3 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$). Cette augmentation de la résistance de polarisation est en bon accord avec la forte diminution de la densité de courant de corrosion, comme cela a été mis en évidence à partir de l'analyse des courbes intensité-potentiel. Ces résultats confirment les hypothèses déjà faites et qui montrent que thermodynamiquement, le cuivre ne devrait pas être attaqué dans un milieu désaéré car le potentiel du couple Cu/Cu^+ est normalement plus positif que celui du couple H_2/H^+ .

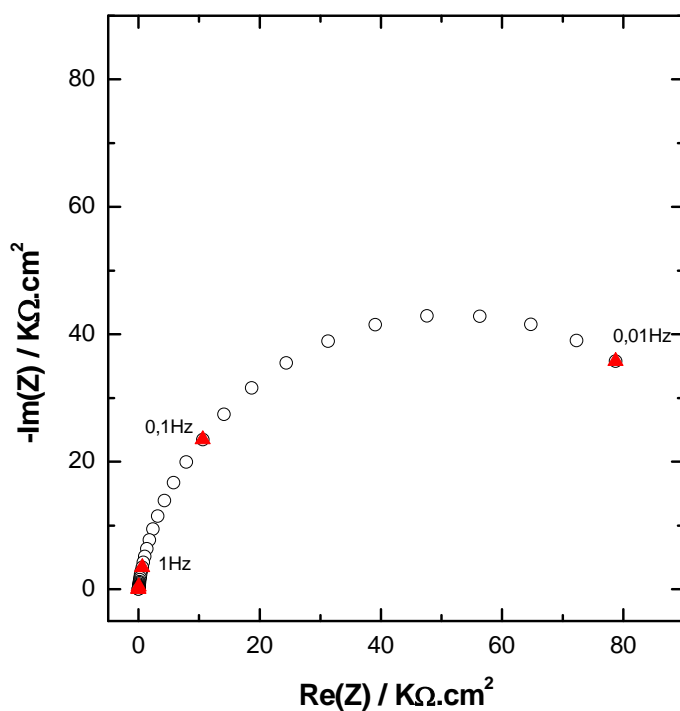


Figure III-34 : Diagramme d'impédance en représentation de Nyquist d'une électrode de cuivre en milieu NaCl 3% désaéré, $\Omega = 1000$ tpm.

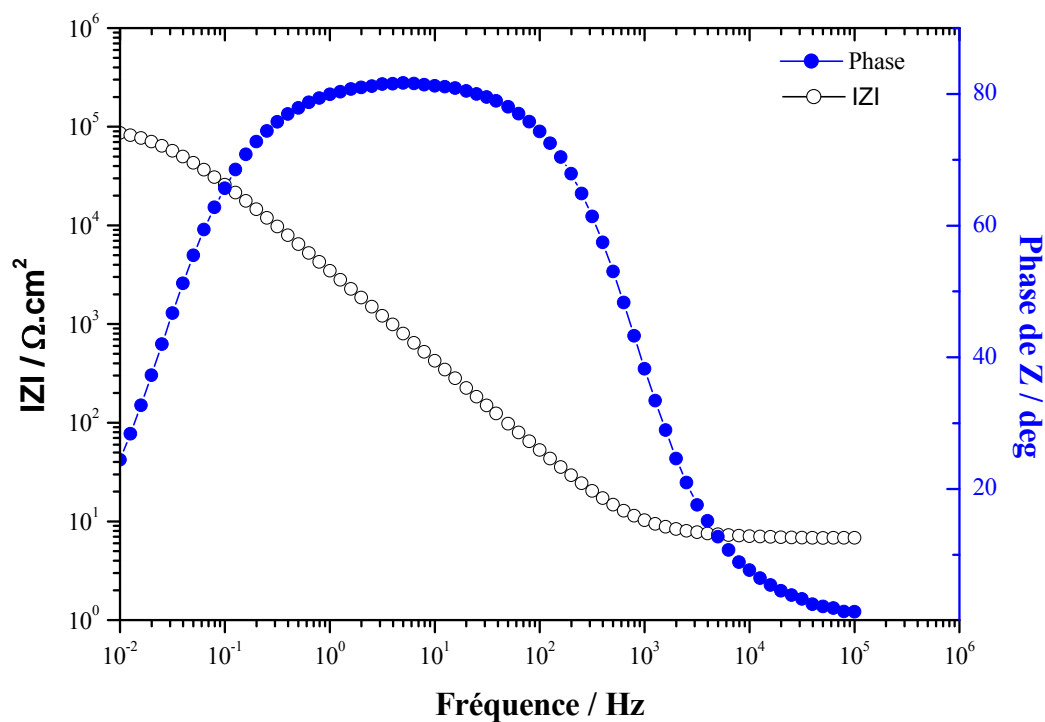


Figure III-35 : Diagramme d'impédance en représentation de Bode d'une électrode de cuivre dans NaCl 3% désaéré, $\Omega = 1000$ tpm.

La partie haute fréquence de la figure III-34 été analysée en traçant le log de la partie imaginaire en fonction du log de la fréquence.

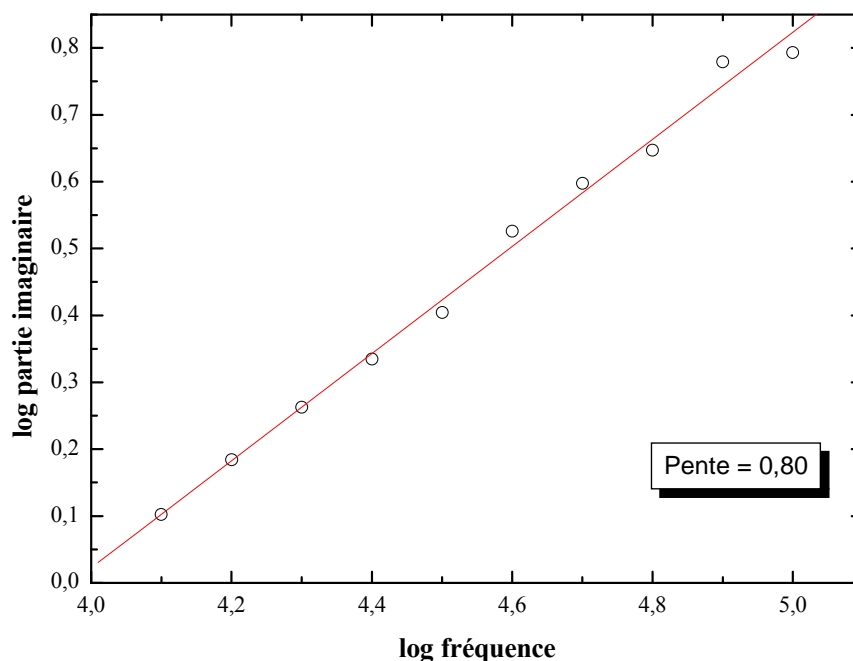


Figure III-36 : Calcul de la pente α pour caractériser la capacité de la partie hautes fréquences.

La figure III-36 montre une droite de pente inférieure à 1, c'est-à-dire un comportement de type CPE dans le domaine des hautes fréquences allant de 10 à 100 kHz. La capacité est de l'ordre de $6,7 \cdot 10^{-5} \text{ F.cm}^{-2}$ valeur proche de la capacité de double couche déterminée dans la partie précédente.

3-5 Évolution des diagrammes d'impédance en fonction du temps d'immersion

La figure III-37 montre l'évolution des diagrammes d'impédance électrochimique en fonction du temps d'immersion. Ces courbes présentent la même allure et la même taille quel que soit le temps. On observe une stabilisation de la résistance de polarisation durant l'immersion. Ce comportement est identique à celui qui avait été observé à partir de la mesure du courant limite de diffusion cathodique de réduction en fonction de la vitesse de rotation. On peut attribuer cette boucle à la relaxation de la double couche en parallèle avec la résistance de transfert de charge du processus cathodique (C_{dl} est environ de $70 \mu\text{F.cm}^{-2}$). Ces attributions sont en bon accord avec le comportement du cuivre en milieu NaCl 3% désaéré. L'observation à l'œil nu de l'électrode montre que cette dernière garde son aspect métallique dans une solution exempte d'oxygène.

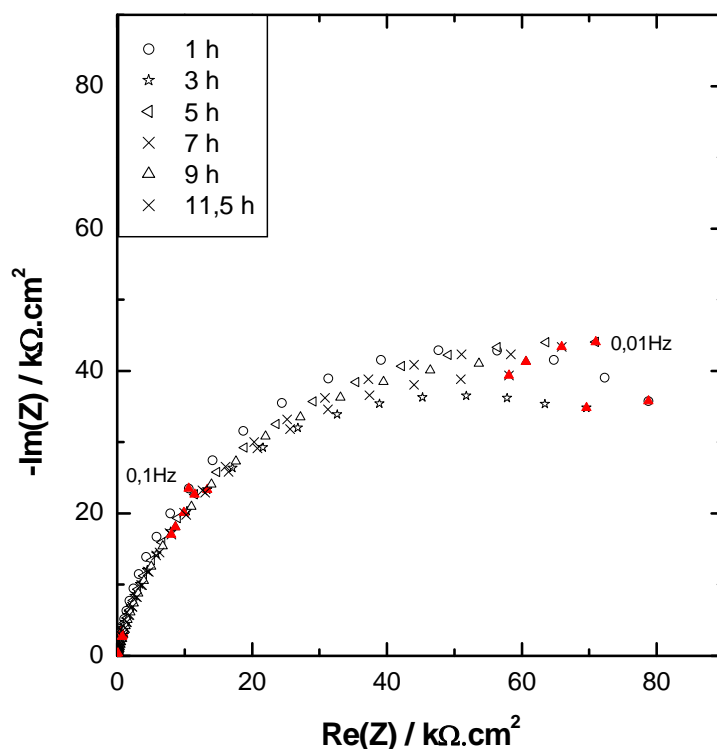


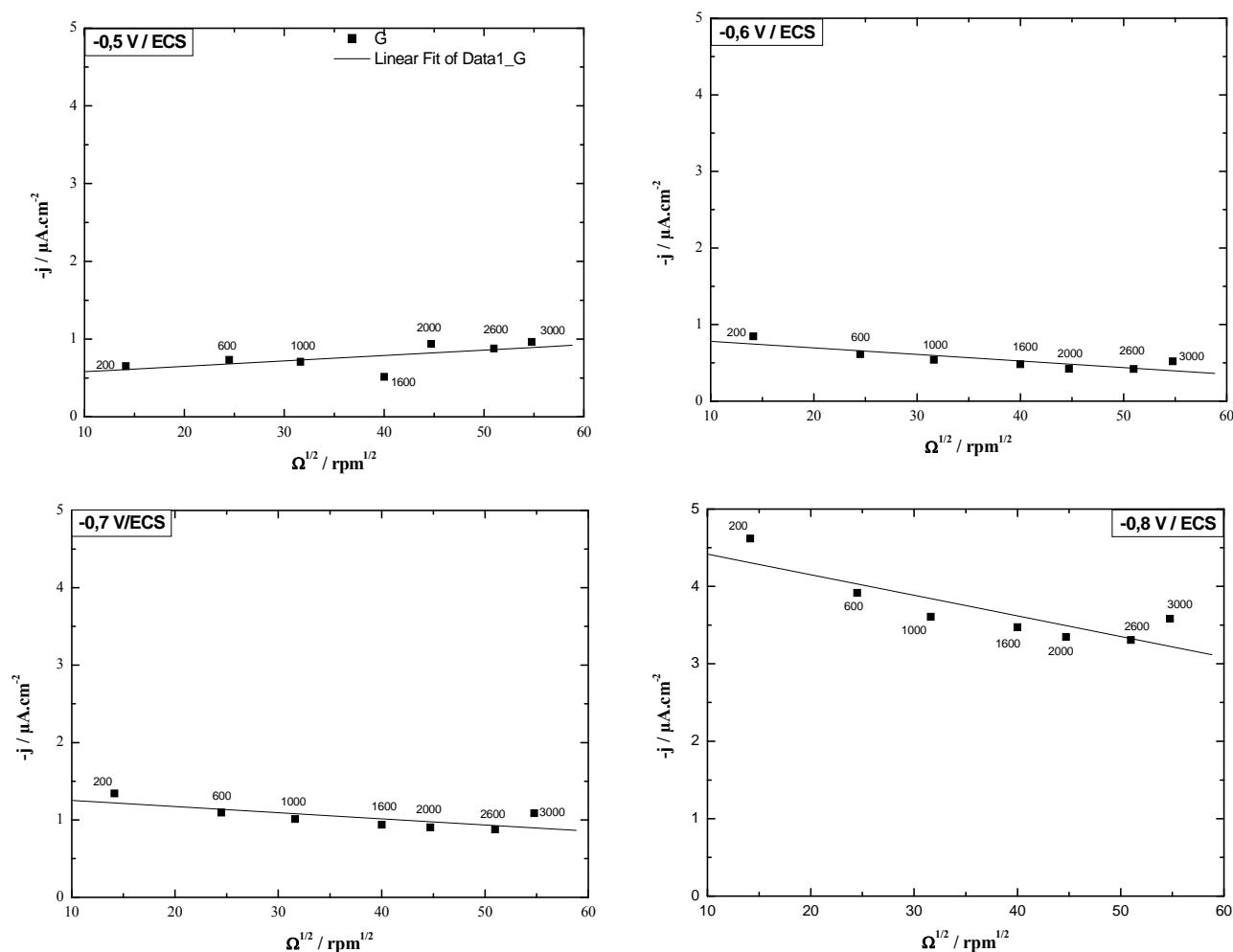
Figure III-37 : Évolution temporelle des diagrammes d'impédance dans une représentation de Nyquist pour une électrode de cuivre dans NaCl 3% désaéré, $\Omega = 1000$ tpm.

3-6 Influence de la vitesse de rotation sur la réduction de l'oxygène

La présence d'une seule boucle sur le diagramme d'impédance de l'électrode de cuivre immergée 1 heure dans une solution désaérée de NaCl 3% nous incite à tracer $-j = f(\Omega^{1/2})$ afin d'étudier l'influence des conditions hydrodynamiques sur les caractéristiques de cette boucle.

Nous avons mesuré à des potentiels donnés sur le palier de diffusion ($E = -0,5, -0,6, -0,7$ et $-0,8$ V/ECS), l'opposé de la densité du courant j en fonction de la vitesse de rotation Ω . Le tracé est une droite ce qui indique que la boucle d'impédance est une boucle de transfert de charge. Les valeurs de la densité du courant cathodique sont à pratiquement constantes quel que soit le potentiel appliqué et la vitesse de rotation. Ceci est un résultat tout à fait original qui n'a, à notre connaissance, jamais été reporté nulle part ailleurs. Cette conclusion est différente de celle obtenue par Millet [28] qui a montré que la représentation graphique de $-j = f(\Omega^{1/2})$ est une droite qui ne passe pas par l'origine. Il a attribué le palier de réduction cathodique à la diffusion du dioxygène dissous. Bien que la littérature rapporte de nombreuses études sur la corrosion du cuivre, très peu d'études du cuivre dans une solution NaCl 3% désaéré. En effet, peu de comparaisons de nos résultats expérimentaux avec des résultats de la

littérature seront possibles. Nous n'avons pas, à ce jour, une explication claire de ce phénomène qui a été observé de façon reproductible.



Figures III-38 : Variations du courant limite de diffusion cathodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode de cuivre immergée dans NaCl 3% désaéré à différents potentiels : -0,5 V/ECS (a); -0,6 V/ECS (b); -0,7 V/ECS (c); -0,8 V/ECS (d), $\Omega = 1000$ tpm.

3-7 Courbes chronoampérométriques

3-7-1 Polarisation anodique à 0,15 V/ECS

La figure III-39 représente la variation de la densité de courant en fonction du temps pour un potentiel de 0,15 V/ECS. La densité de courant anodique diminue brusquement puis se stabilise après environ 20 min. La densité de courant mesurée passe de 25 mA/cm² pour une solution aérée de NaCl 3% à 18 mA/cm² en milieu désaéré.

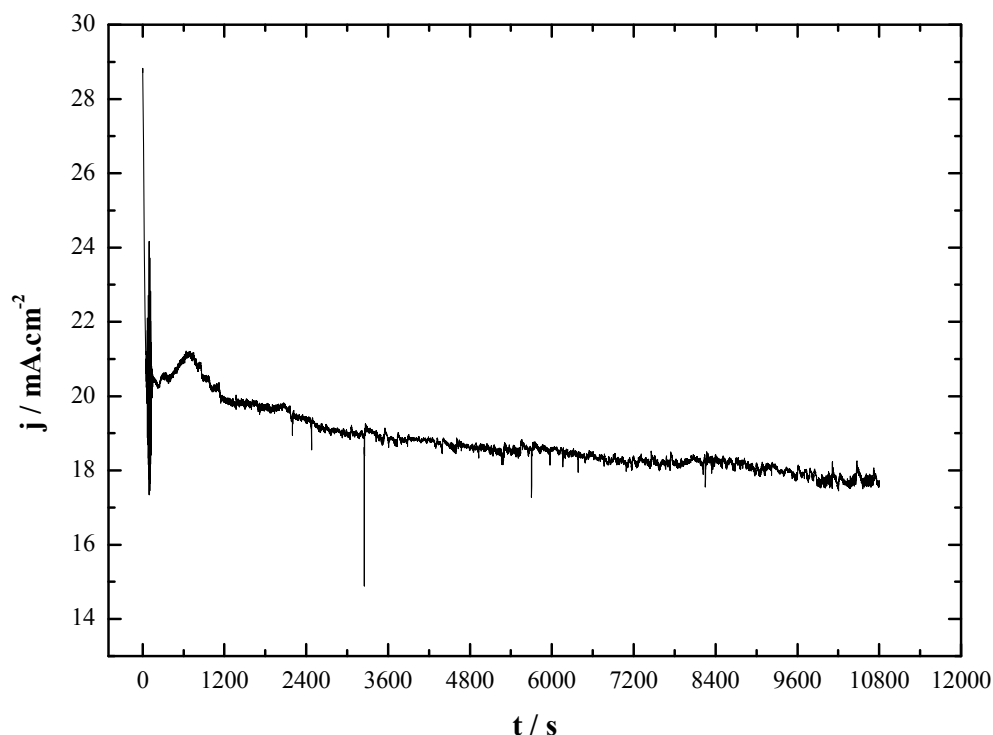


Figure III-39 : Courbe chronoampérométrique du cuivre polarisé 3 heures dans une solution désaérée de NaCl 3%, à $E = 0,15 \text{ V/ECS}$, $\Omega = 1000 \text{ tpm}$

La figure III-40 montre la micrographie obtenue au MEB de la surface de cuivre après 3 heures de polarisation dans une solution NaCl 3% désaérée. Des inhomogénéités de surface ont été observées. Des cristaux blancs contenant du chlore se sont développés à la surface du cuivre et les produits de corrosion recouvrent la totalité de la surface.

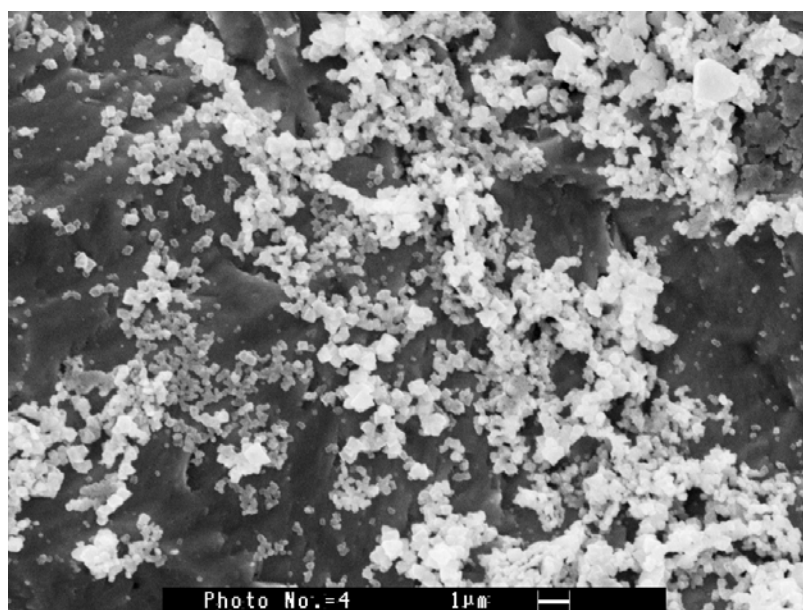


Figure III-40 : Observation MEB d'une électrode de cuivre polarisée à $E = 0,15 \text{ V/ECS}$ pendant 3 heures dans NaCl 3% désaéré, $\Omega = 1000 \text{ tpm}$.

L'analyse de surface par EDS révèle principalement la présence de chlore et d'oxygène (figure III-41).

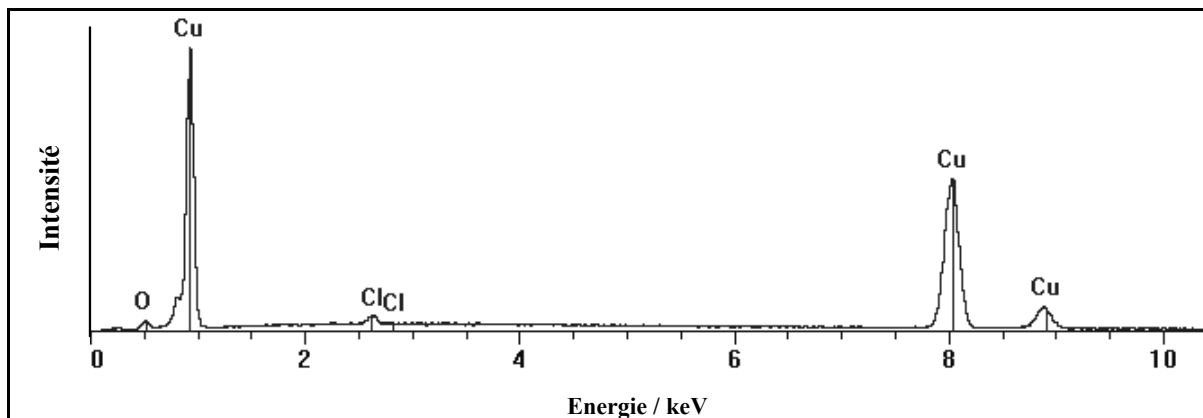


Figure III-41 : Spectre EDS d'une électrode de cuivre polarisée à $E = 0,15$ V/ECS pendant 3 heures dans NaCl 3% désaéré, $\Omega = 1000$ tpm

La figure III-42 représente le spectre Raman de la surface de cuivre polarisée 3 heures dans une solution NaCl 3% aérée, à $E = 0,15$ V/ECS. Ce spectre présente des bandes vers 147 , 528 et 626 cm^{-1} caractéristique de l'oxyde de cuivre Cu_2O .

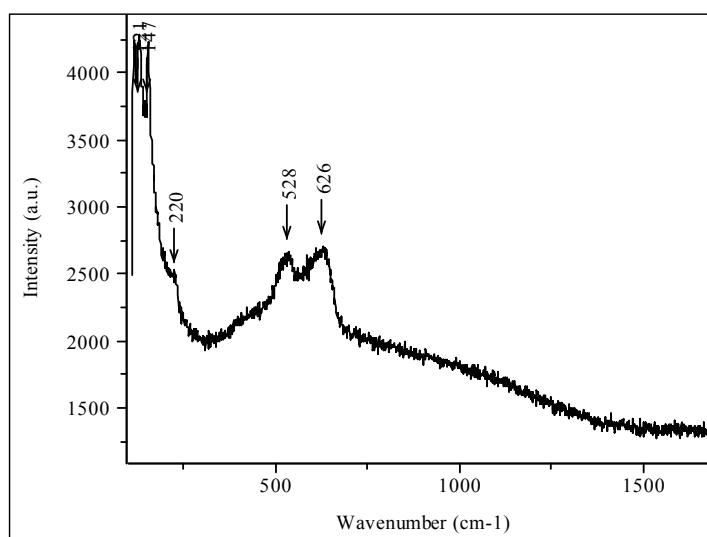


Figure III-42 : Spectre Raman d'une électrode de cuivre polarisée à $E = 0,15$ V/ECS pendant 3 heures dans NaCl 3% désaéré, $\Omega = 1000$ tpm

3-7-2 Polarisation anodique à 0,3 V/ECS

La densité de courant pour une électrode de cuivre polarisée à un potentiel de 0,3 V/ECS pendant 2 heures est 21 mA.cm^{-2} . Cette valeur élevée est due à une propagation de la

dissolution de l'électrode qui n'est pas bien protégée par la présence d'un film protecteur. La densité de courant est quasiment stable durant les deux heures de polarisation.

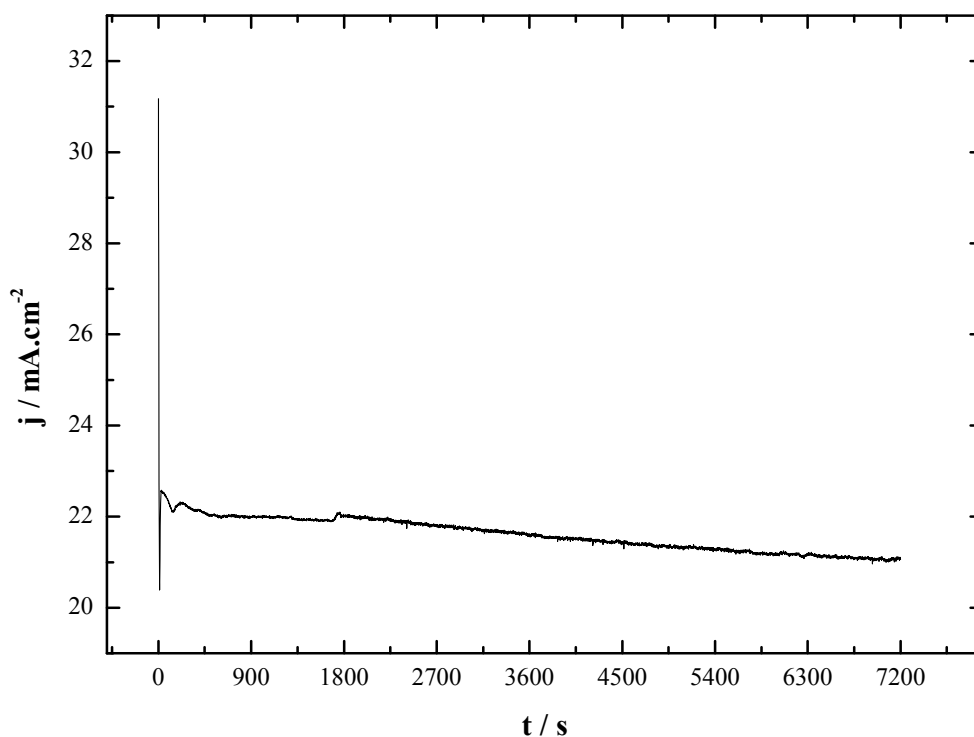


Figure III-43 : Courbe chronoampérométrique du cuivre polarisé 2 heures dans une solution désaérée de NaCl 3%, à $E = 0,3 \text{ V/ECS}$, $\Omega = 1000 \text{ tpm}$

Les observations MEB couplées avec des analyses EDS ont été effectuées sur cette électrode. La figure III-44 montre une corrosion de type généralisé de l'électrode et une répartition uniforme des produits de corrosion.

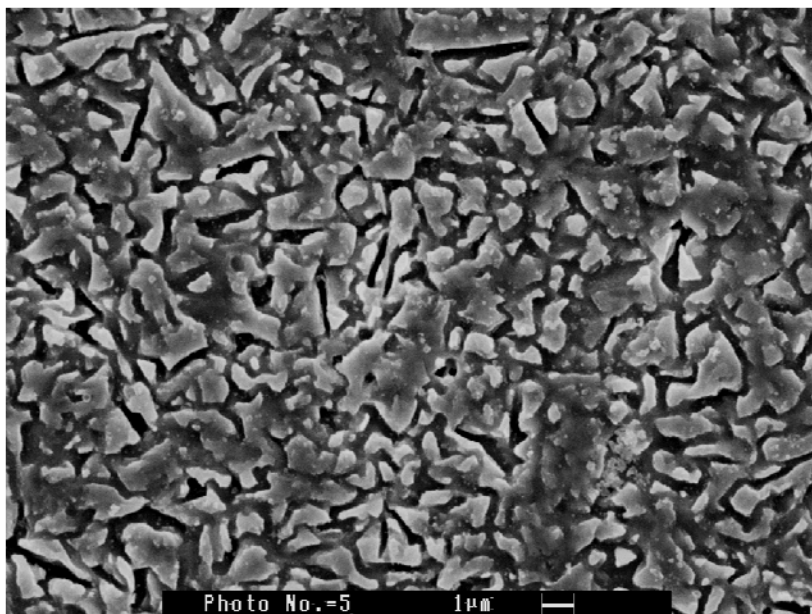


Figure III-44 : Observation MEB d'une électrode de cuivre polarisée à $E = 0,3 \text{ V/ECS}$ pendant 2 heures dans NaCl 3% désaéré, $\Omega = 1000 \text{ tpm}$

L'analyse par EDS (Figure III-45) de la couche de produits de corrosion a permis de détecter l'oxygène et les différentes composantes de cuivre avec des proportions différentes. On remarque également que contrairement au résultat obtenu avec une plus faible surtension, cette analyse ne permet pas de détecter la présence de chlore.

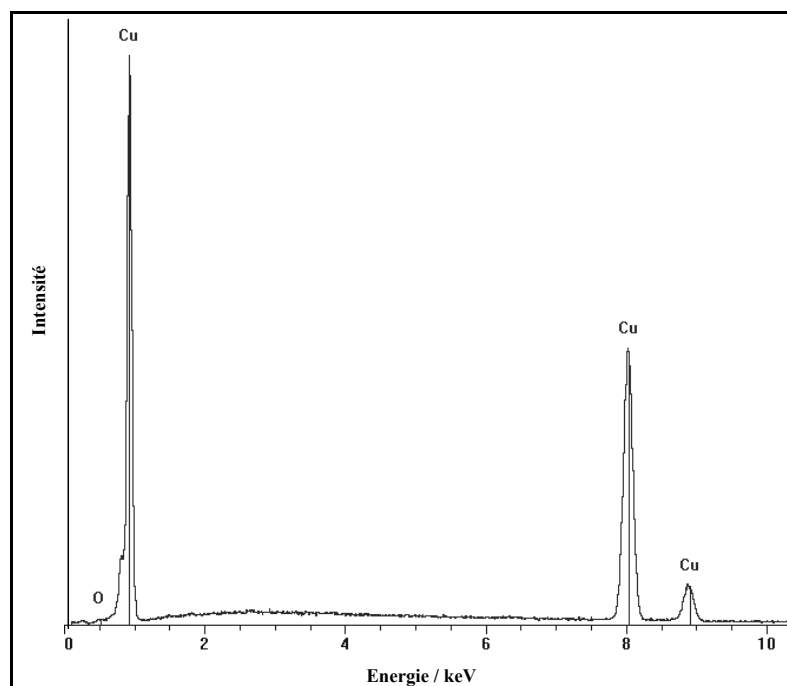


Figure III-45 : Spectre EDS d'une électrode de cuivre polarisée à $E = 0,3 \text{ V/ECS}$ pendant 2 heures dans NaCl 3% désaéré, $\Omega = 1000 \text{ tpm}$

Le spectre Raman de l'électrode présente des bandes vers 147, 530 et 622 cm^{-1} caractéristiques de l'oxyde de cuivre Cu_2O (figure III-46). Aucun développement d'atacamite et de chlorure cuivreux et cuivriques n'a été observé, puisque le chlore n'est pas détecté dans les mêmes conditions par EDS. En conclusion, on peut donc dire que la désaération empêche la formation des espèces chlorurées telles que CuCl , CuCl_2 et l'atacamite. On remarque également que la cinétique de l'oxydation dépend du potentiel de polarisation.

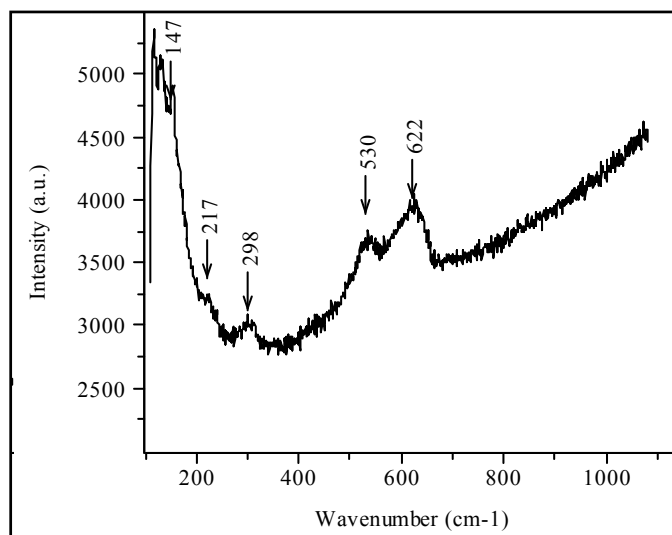


Figure III-46 : Spectre Raman d'une électrode de cuivre polarisée à $E = 0,3 \text{ V/ECS}$ pendant 2 heures -dans NaCl 3% désaéré, $\Omega = 1000 \text{ tpm}$

**Étude de la corrosion du
cuivre en milieu Na_2SO_4
0,5 M aéré**

1- Introduction

Nous avons également étudié le comportement électrochimique du cuivre dans une solution de Na_2SO_4 0,5 M. La littérature rapporte peu d'articles mentionnant une solution de Na_2SO_4 comme milieu corrosif, la plupart des résultats exposés dans la littérature ayant été obtenus en milieu acide (H_2SO_4 à 0,5 M). La nature des produits de corrosion formés dans cet environnement ainsi que le ou les mécanismes conduisant à leur formation restent encore sujet à discussion.

2- Potentiel de corrosion

Le suivi du potentiel de circuit ouvert en fonction du temps d'immersion est présenté sur la figure IV-1. Le comportement électrochimique du cuivre immergé dans Na_2SO_4 0,5 M se caractérise par deux paliers. Un premier palier situé autour de -0,43 V/ESS. Après 8 heures d'immersion, une augmentation brutale de potentiel est observée, le potentiel atteint une valeur maximale (-0,39 V/ESS). Ensuite, le potentiel se stabilise autour d'une valeur -0,41 V/ESS à la fin du deuxième palier (12 heures d'immersion). Cet anoblissement du potentiel est lié à la formation du film à la surface du cuivre. La présence de deux paliers peut être attribuée à un décrochement de produits de corrosion.

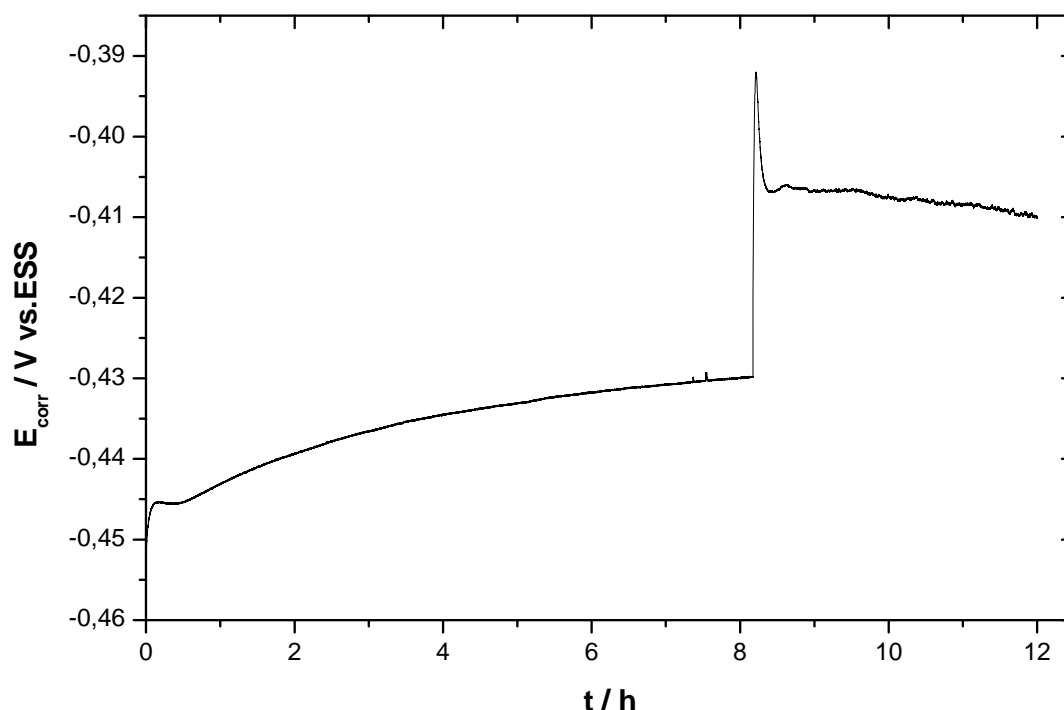


Figure IV-1 : Évolution du potentiel de corrosion en fonction du temps d'immersion d'une électrode de cuivre en milieu Na_2SO_4 0,5 M, $\Omega = 1000$ tpm

En revanche, les courbes de chronopotentiométrie montrent que l'interface cuivre/électrolyte arrive à un état quasi stationnaire plus rapidement dans une solution contenant des ions

chlorure que dans une solution contenant des ions sulfate (environ une et deux heures respectivement) (figure IV-2) et que le potentiel est environ 240 mV plus cathodique en milieu chlorure qu'en milieu sulfate.

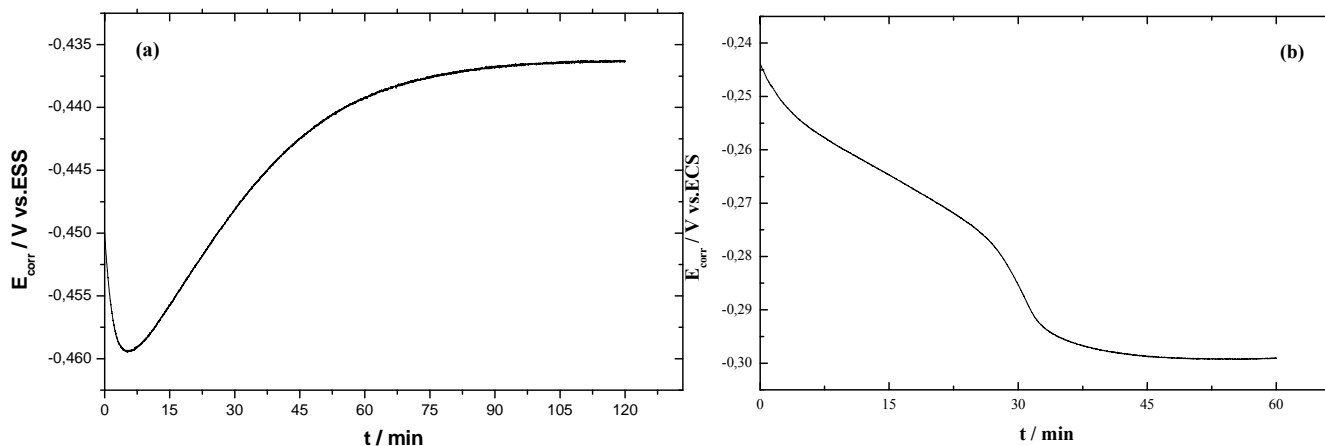


Figure IV-2 : Évolution du potentiel de corrosion en fonction du temps d'immersion d'une électrode de cuivre en milieu Na_2SO_4 0,5 M (a) et NaCl 3% (b), $\Omega = 1000$ tpm

3- Courbes de polarisation

Les courbes de polarisation anodique et cathodique ont été tracées séparément après 2 heures d'immersion dans une solution Na_2SO_4 0,5 M aérée, à une vitesse de balayage de 1 mV/s et pour une vitesse de rotation de 1000 tpm. Les résultats obtenus sont présentés sur les figures IV-3 et IV-4.

3-1 Domaine anodique

La courbe anodique présente un palier de densité de courant élevée de 10 mA.cm^{-2} traduisant la dissolution du cuivre (figure IV-3) que l'on représente généralement par les deux étapes élémentaires consécutives suivantes :



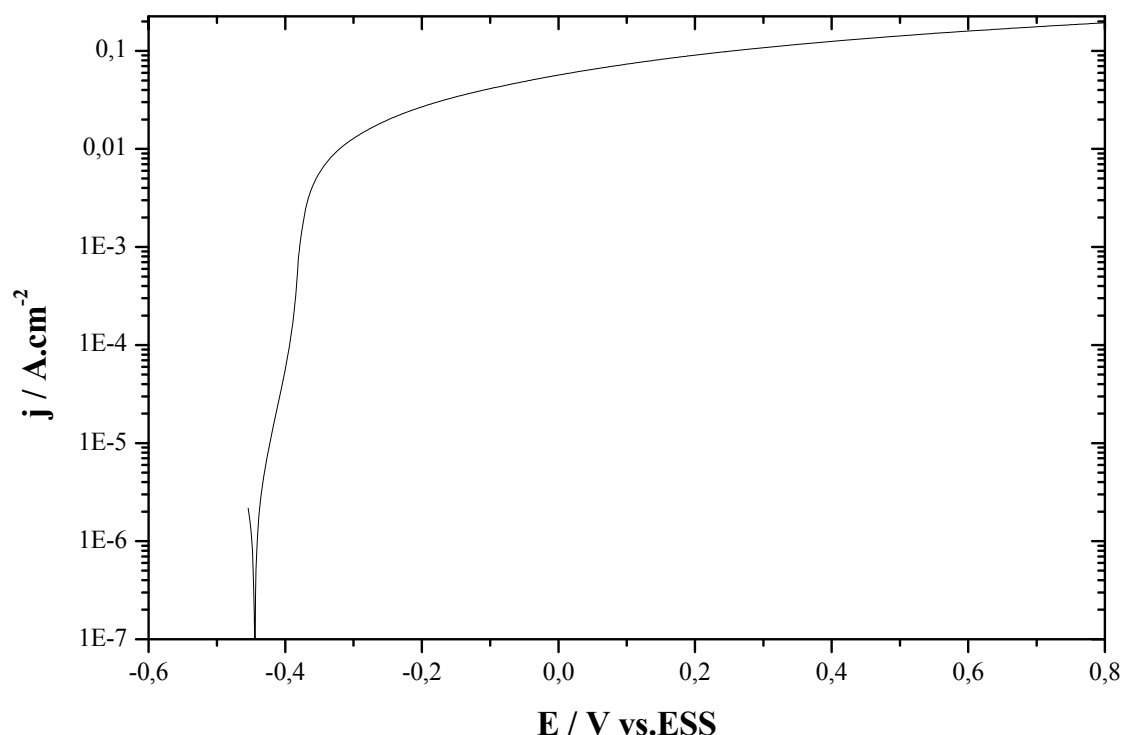


Figure IV-3 : Courbe de polarisation anodique d'une électrode de cuivre en milieu Na_2SO_4 0,5 M aéré, $v = 1 \text{ mV/s}$, $\Omega = 1000 \text{ tpm}$.

3-2 Domaine cathodique

De E_{corr} à -1 V/ESS , on observe une partie linéaire puis entre -1 et $-1,2 \text{ V/ESS}$ un plateau cathodique dû aux deux réactions de réduction de l'oxygène dissous dans la solution (réactions IV-3 et IV-4).



Dans un travail publié récemment [228], les auteurs indiquent que le plateau cathodique est dû à la réaction de réduction de l'oxygène (réaction IV-3 et IV-4) et/ou à la réaction de réduction de l'eau. Cependant, les valeurs du courant mesurées sont en faveur de la réduction de l'oxygène dissous seul (valeur proche de 1 mA/cm^2 pour une vitesse de rotation de 1000 tpm). La différence observée avec le milieu chlorure est probablement due à l'adsorption des ions sulfate à l'électrode de cuivre.

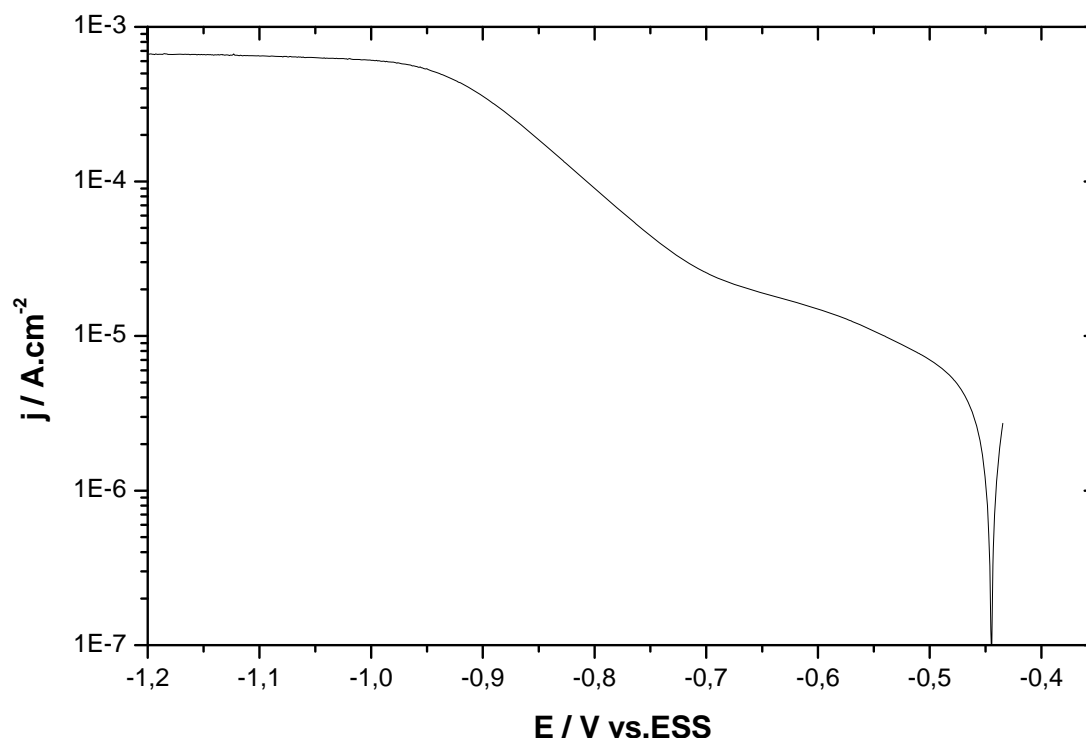


Figure IV-4 : Courbe de polarisation cathodique d'une électrode de cuivre en milieu Na_2SO_4 0,5 M aéré, $v = 1 \text{ mV/s}$, $\Omega = 1000 \text{ tpm}$.

Lorsque l'électrode est immergée pour une longue période en solution, une couche de produit de corrosion peut se développer à sa surface. Par exemple, après un temps d'immersion de 12 heures, la courbe cathodique fait apparaître un pic à -0,95 V/ESS que l'on attribue à la réduction de Cu_2O (figure IV-5). Ces résultats sont similaires à ceux que l'on peut obtenir sur le cuivre en milieu chlorure [28,114,162] et que l'on a décrit dans le chapitre précédent.

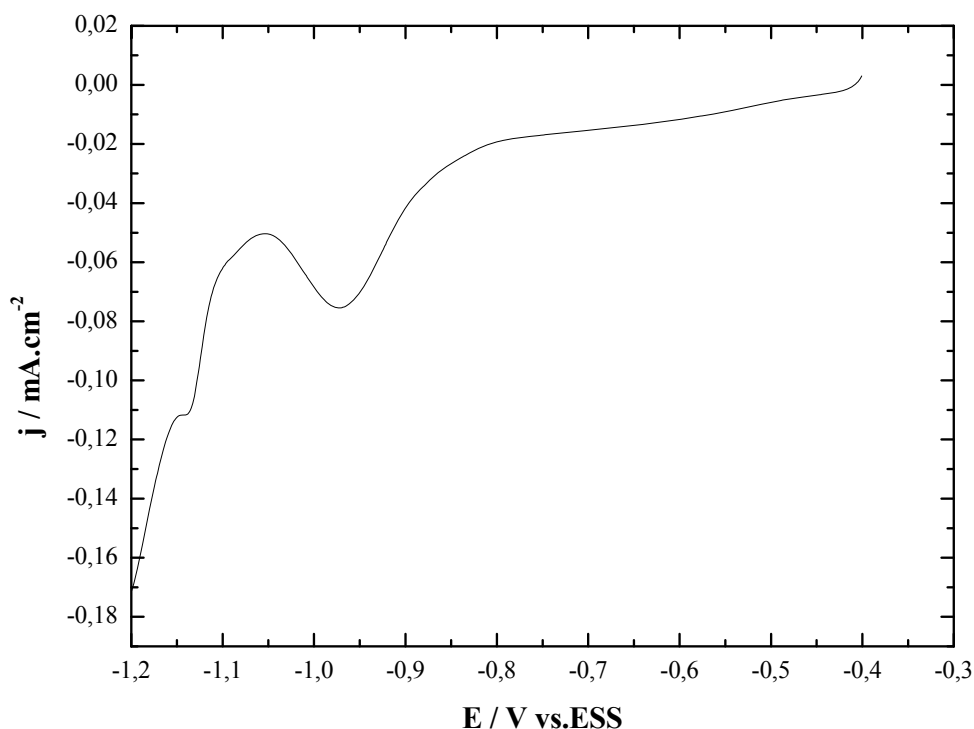


Figure IV-5 : Courbe de polarisation cathodique d'une électrode de cuivre après 12 heures d'immersion dans une solution aérée de Na_2SO_4 0,5 M, $v = 1 \text{ mV/s}$, $\Omega = 1000 \text{ tpm}$.

4- Courbes de Levich

Dans le but de discerner l'influence de la diffusion dans la limitation de la vitesse de la réaction de réduction de l'oxygène, nous avons tracé des voltammogrammes à différentes vitesses de rotation de l'électrode. La figure IV-6 montre la variation de la densité du courant cathodique en fonction de la racine carré des vitesses de rotation de l'électrode, à des potentiels cathodiques de -1 et -1,2 V/ESS. Le tracé $-j = f(\Omega^{1/2})$ est une droite qui ne passe pas par l'origine. La réaction cathodique n'est donc que partiellement sous contrôle diffusionnel.

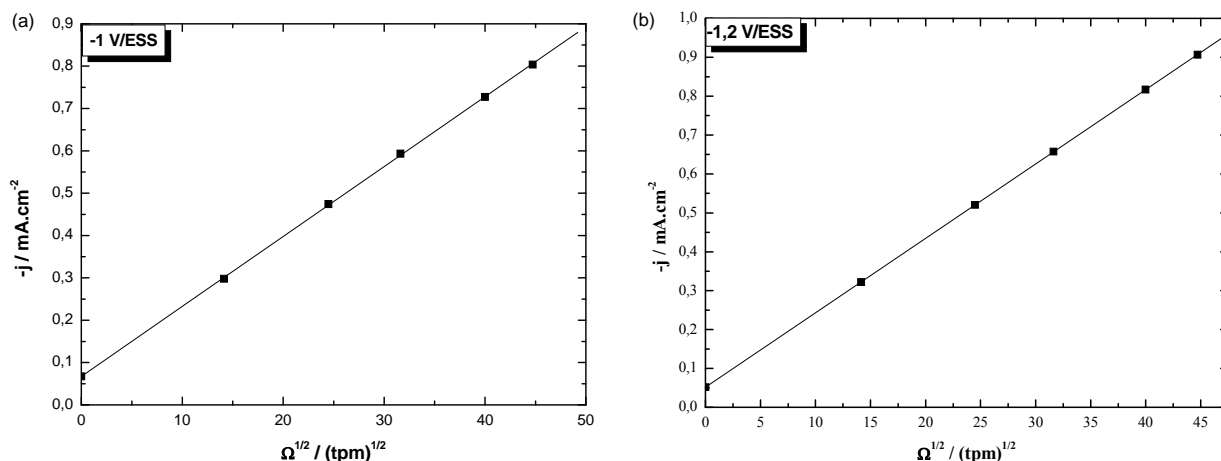


Figure IV-6 : Courbes de Levich pour une électrode du cuivre immergé 2 heures dans Na_2SO_4 0,5 M aéré à différents potentiels : -1 V/ESS (a), -1,2 V/ESS (b), $\Omega = 1000 \text{ tpm}$.

5- Courbes de Koutecky-Levich

Lorsque la vitesse de la réaction électrochimique n'est pas gouvernée seulement par le transport de matière mais qu'elle est également limitée par une réaction dont la cinétique est lente, l'expression du courant peut se mettre sous la forme :

$$\frac{1}{j - j_0} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_L} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{0,62nc_0FD^{2/3}\nu^{-1/6}\Omega^{1/2}} \quad (IV-5)$$

Où : j : densité de courant total (A.cm^{-2}),

j_0 : densité de courant résiduel (A.cm^{-2}),

j_k : densité de courant de la composante cinétique (A.cm^{-2}),

j_L : densité de courant limite de diffusion (A.cm^{-2}) décrit dans l'équation III-5.

Le traitement de Koutecky-Levich appliqué à la variation du courant limite en fonction de la vitesse de rotation de l'électrode apporte des informations sur la cinétique de la réduction. Le tracé de $1/i_{\text{lim}}$ en fonction de $1/\Omega^{1/2}$ (Koutecky-Levich) pour les deux potentiels donne une droite. La gamme de vitesse utilisée s'étend de $\Omega = 200$ à $\Omega = 2000 \text{ tpm}$.

Les droites ne passent pas par l'origine ce qui signifie que le processus n'est plus gouverné par la diffusion pure mais qu'il a compétition avec un autre phénomène limitant la cinétique d'un processus réactionnel à la surface de l'électrode.

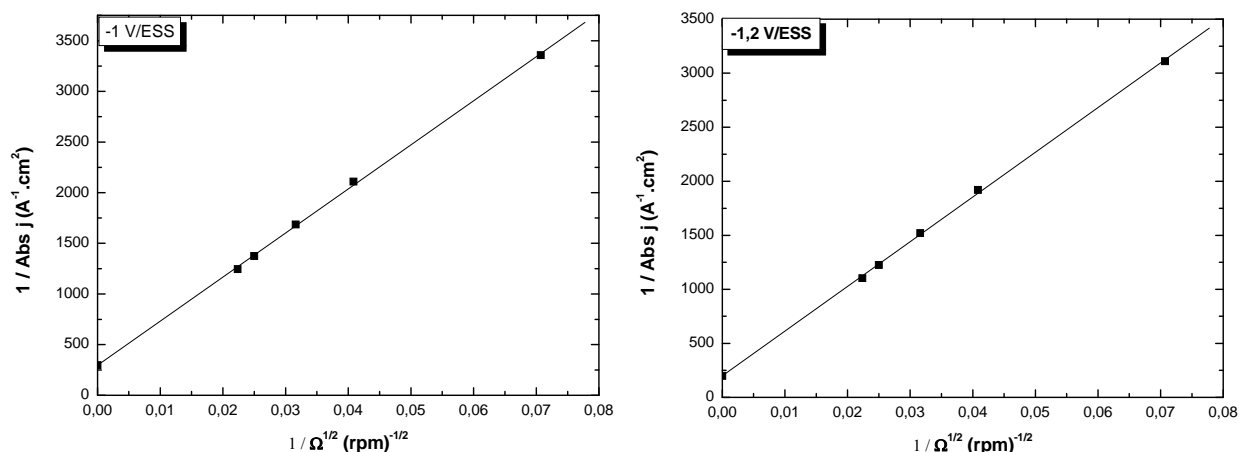


Figure IV-7 : Représentation de Koutecky-Levich de la réduction de l'oxygène sur électrode de cuivre en milieu sulfate de sodium. Valeurs obtenues à -1 et -1,2 V/ESS.

En revanche, l'ordonnée à l'origine permet de déterminer le courant cinétique qui varie entre 200 et 369 $\text{A}^{-1}.\text{cm}^2$ ce qui est faible. Cela signifie que les processus de réduction sont principalement dominés par la diffusion à ces potentiels; cela n'est pas étonnant car les potentiels sont situés sur le plateau de réduction.

6- Calcul de la résistance de polarisation et de la densité de courant

6-1 Première méthode

Les valeurs de la résistance de polarisation, du potentiel de corrosion et de la densité de courant de corrosion sont déterminées avec l'équation de Stern-Geary et sont présentées sur la figure IV-8. Ces valeurs sont obtenues au moyen d'une régression non-linéaire effectuée sur les résultats expérimentaux.

Les constantes déterminées avec cet ajustement de paramètres sont présentées dans le tableau IV-1 :

Tableau IV-1 : Valeurs des paramètres caractéristiques obtenus à partir de la courbe de polarisation d'une électrode de cuivre en milieu Na_2SO_4 0,5 M aéré.

	E_{corr} (V vs. ECS)	j_{corr} ($\mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$)	R_p ($\text{k}\Omega.\text{cm}^2$)
Na_2SO_4 0,5 M	-0,44	2,45	3,97

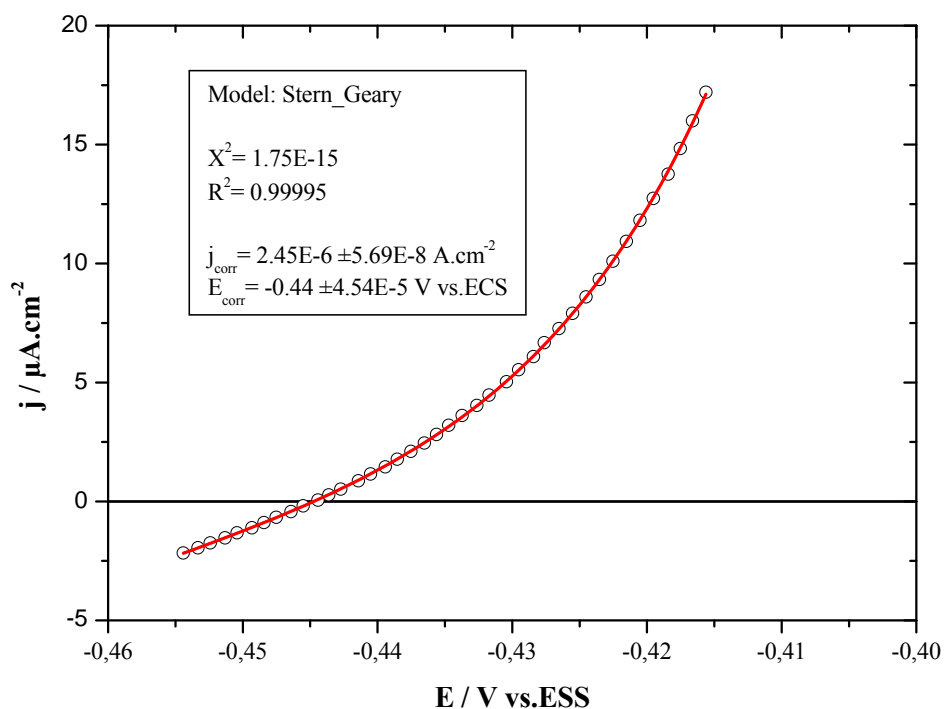


Figure IV-8 : Ajustement des données expérimentales des courbes E-j avec l'équation de Stern-Geary pour l'électrode de cuivre dans Na_2SO_4 0,5 M aéré, $\Omega = 1000$ tpm.

6-2 Seconde méthode

La résistance de polarisation R_p est par définition l'inverse de la pente à l'origine de la courbe de polarisation (obtenue à l'état quasi-stationnaire) dans un domaine de tension très étroit (± 10 mV) autour du potentiel de corrosion. La vitesse de balayage pour tracer cette courbe est de 0,05 mV/s. La résistance déterminée par cette méthode est de $3,98 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$ tandis que la densité du courant de corrosion est de $6,52 \mu\text{A}.\text{cm}^{-2}$. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus à partir de l'analyse de la courbe intensité potentielle avec la relation de Sern et Geary.

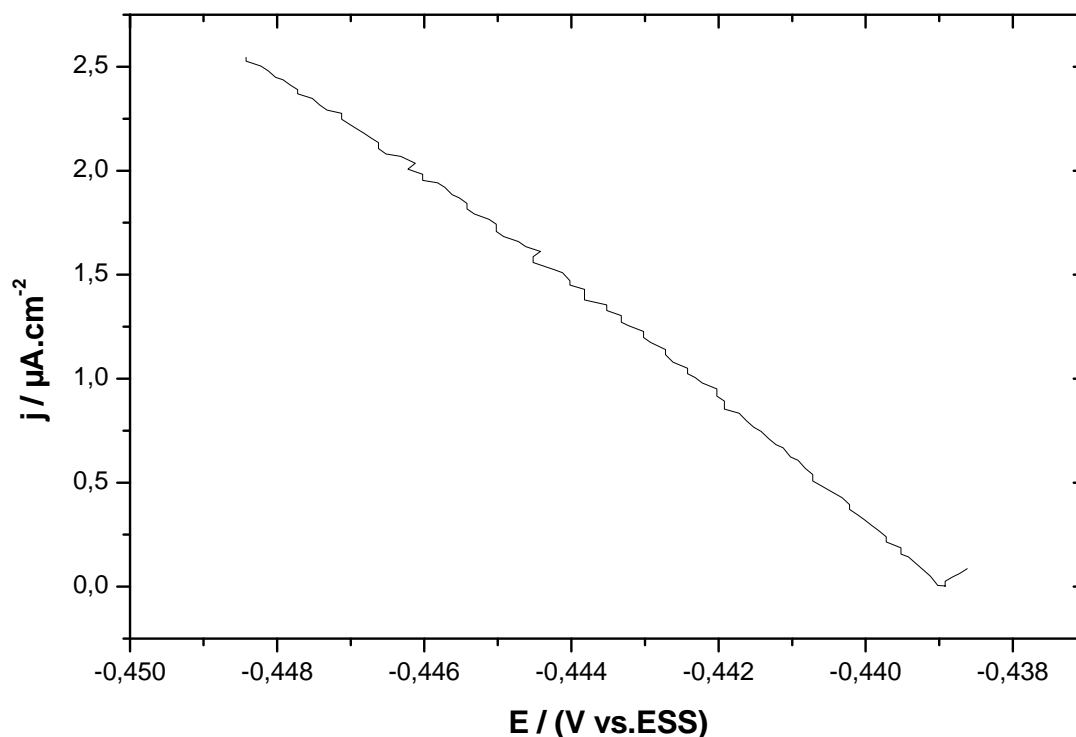


Figure IV-9 : Courbe de polarisation d'une electrode de cuivre en milieu Na_2SO_4 0,5 M aéré, $\Omega = 1000$ tpm.

7- Diagrammes d'impédance électrochimiques

Les figures IV-10 et IV-11 montrent les diagrammes d'impédance obtenus à E_{corr} pour une électrode de cuivre, après 2 heures d'immersion dans le milieu Na_2SO_4 0,5 M.

Le diagramme de Nyquist est caractérisé par deux boucles capacitives. Ces deux constantes de temps se retrouvent sur le diagramme de Bode. La première constante de temps peut être attribuée au transfert de charge se déroulant à la surface de cuivre lors des processus de corrosion. La deuxième constante de temps située dans le domaine des basses fréquences caractérise probablement la diffusion de l'oxygène.

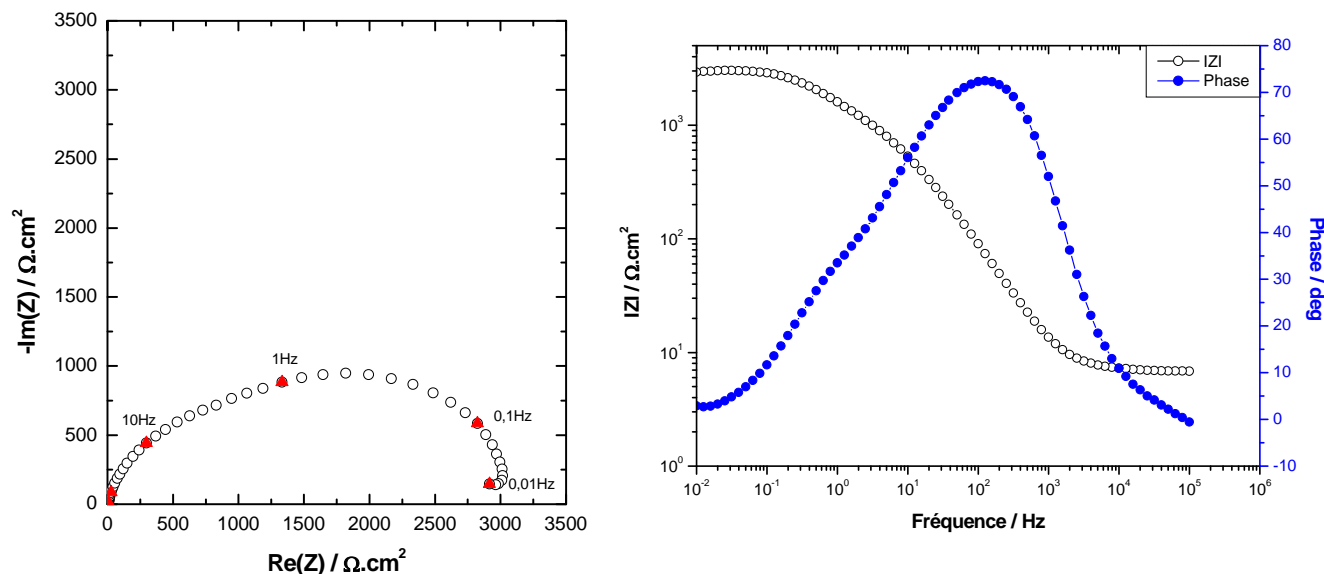


Figure IV-10 : Diagrammes d'impédance électrochimique d'une électrode de cuivre après 2 heures d'immersion dans Na_2SO_4 0,5 M aéré, $\Omega = 1000$ tpm

8- Analyse du domaine HF du diagramme d'impédance électrochimique

L'analyse de la partie hautes fréquences du diagramme d'impédance présenté sur la figure IV-10 révèle un comportement de type CPE de la capacité avec une valeur de α égale à -0,90 (figure IV-11). L'origine du CPE est attribuée à l'inhomogénéité et/ou à la rugosité de la surface de l'électrode du cuivre recouverte par les produits de corrosion.

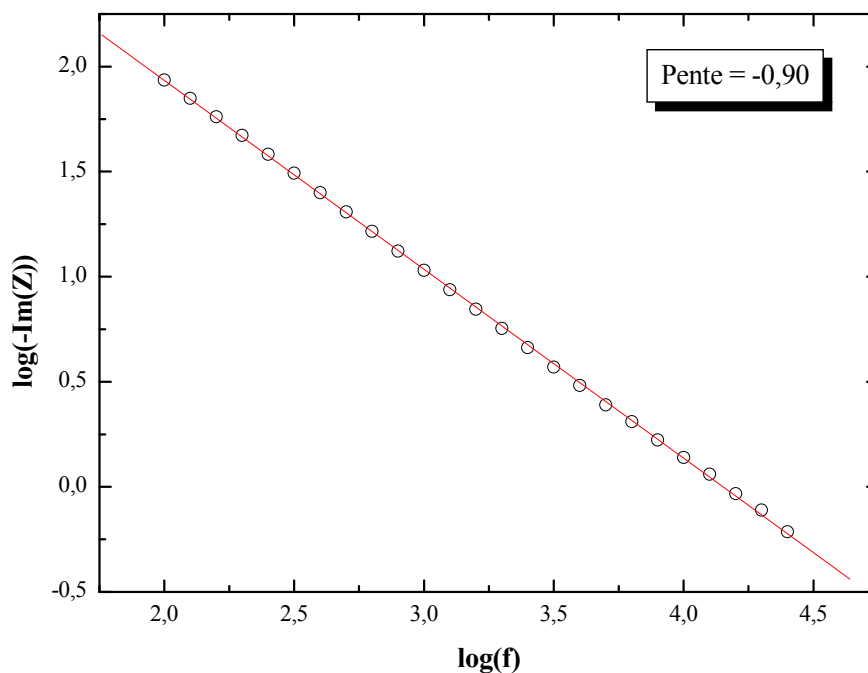


Figure IV-11 : Variation du log (-Partie imaginaire) en fonction du log (fréquence) de l'interface Cu/ Na_2SO_4 0,5 M aéré, $\Omega = 1000$ tpm

9- Influence du temps d'immersion sur les diagrammes d'impédance électrochimiques

Les diagrammes d'impédance électrochimiques obtenus pour des temps d'immersion de 2, 5 et 9 heures montrent clairement la présence de deux boucles. La résistance de polarisation augmente pendant les premières heures puis elle diminue pour des durées d'immersion plus longues. Cette variation est probablement due à la transformation en une structure plus stable des espèces corrosives à la surface lors des premières heures d'immersions.

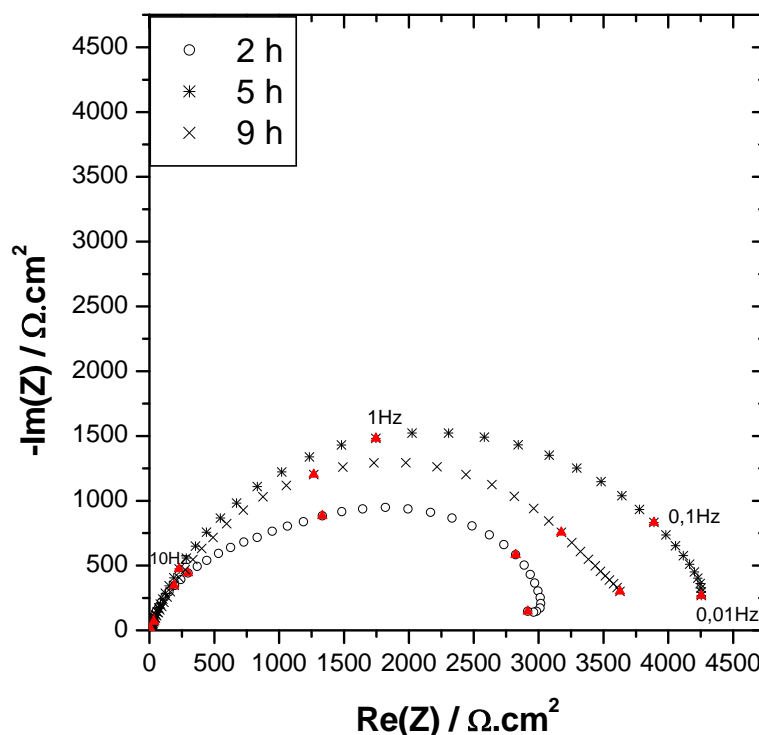


Figure IV-12 : évolution temporelle des diagrammes d'impédance dans une représentation de Nyquist pour une électrode de cuivre dans Na_2SO_4 0,5 M aéré, $\Omega = 1000$ tpm.

10- Conclusion

Les chapitres III et IV ont été consacré à l'étude du comportement électrochimique du cuivre en milieux chlorure et sulfate neutres.

Cette étude montre combien la corrosion est un phénomène complexe et dépend de la nature du milieu corrosif. L'une des difficultés de l'étude de l'interface cuivre-solution électrolytique (NaCl 3% ou Na_2SO_4) réside dans l'existence à la surface du métal d'un ou plusieurs oxydes se formant spontanément à l'air. Les évolutions simultanées des différents paramètres ne sont pas indépendantes : les oxydes et les hydroxydes de cuivre évoluent sur la surface et influent sur le mécanisme de réduction de l'oxygène et sur la réaction anodique. Quoi qu'il en soit,

nous avons apporté des précisions importantes sur le comportement du cuivre en milieu chlorure et sulfate neutres.

Le comportement du cuivre en milieu Na_2SO_4 0,5 M est similaire à celui rencontré en milieu NaCl 3%. Au potentiel de corrosion, le cuivre se recouvrirait d'abord d'un film adhérent de Cu_2O , l'oxydation directe du cuivre continue tant que ce film n'atteint pas une certaine épaisseur. Il semblerait que ce film n'assure un rôle protecteur que de façon très éphémère, étant susceptible d'être attaqué ultérieurement par les oxydants de la solution. Ce dernier qui devient plus épais avec le temps permet à une couche d'oxyde CuO de se former au-dessus. Par ailleurs, la réaction cathodique est la réaction de réduction de l'oxygène en milieu aéré et celle de réduction de l'eau en milieu désaéré.

Les résultats obtenus dans ces deux chapitres seront utilisés comme référence pour évaluer les propriétés inhibitrices de corrosion d'une nouvelle molécule dérivée de 4-amino-1,2,4-triazole.

**Étude de l'inhibition de la
corrosion du cuivre
en milieu NaCl 3% aéré**

1-Introduction

Les triazoles contenant l'azote et le soufre sont souvent de bons inhibiteurs de la corrosion et de la piqûration du cuivre [261-263]. Dans le présent travail, nous avons étudié l'effet inhibiteur du BAMTB sur la corrosion du cuivre dans une solution de NaCl 3% aéré. L'étude cinétique du processus interfacial a été réalisée au moyen des méthodes électrochimiques stationnaires et transitoires. Avant toute manipulation, l'échantillon est préalablement immergé 1 heure au potentiel libre, et la vitesse de rotation de l'électrode est de 1000 tpm.

2- Évolution du potentiel de corrosion en fonction du temps d'immersion

La figure V-1 représente l'évolution du potentiel de corrosion d'une électrode tournante en milieu NaCl 3% aéré en présence de $8,9 \text{ mmol.L}^{-1}$ d'inhibiteur. La courbe de l'électrode du cuivre dans NaCl 3% seul est également présentée à titre de comparaison.

Le potentiel croît très rapidement vers des potentiels plus positifs dès l'immersion de l'électrode puis se stabilise après un quart d'heure à un potentiel compris entre -0,16 et -0,17 V/ECS. Ceci peut s'expliquer par le fait que l'électrode est totalement recouverte par une couche d'inhibiteur.

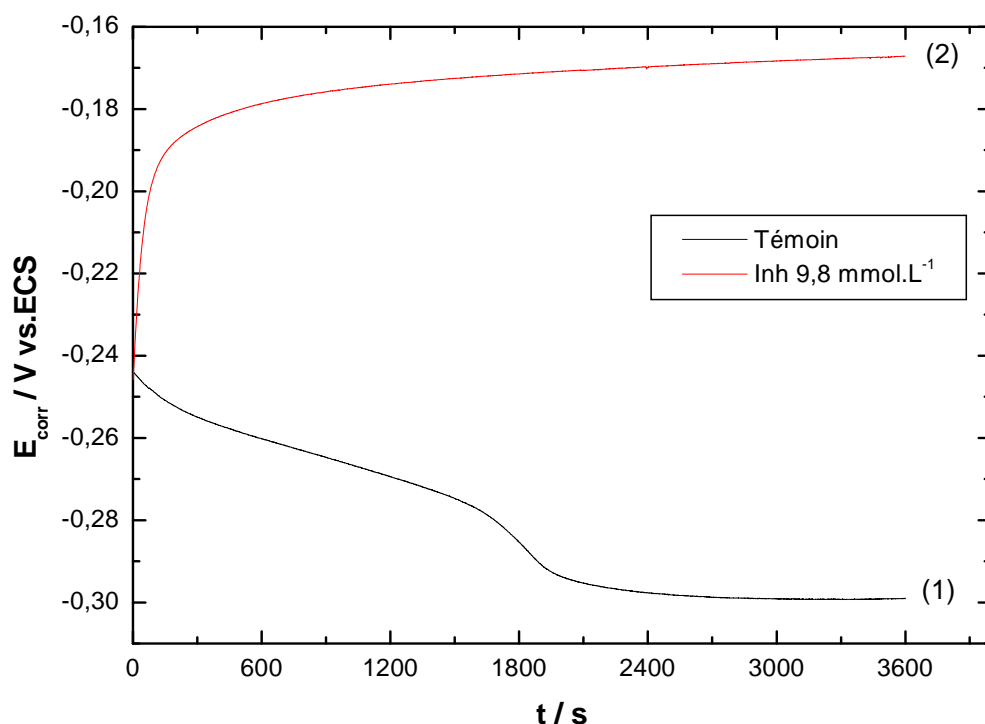


Figure V-1 : Variation du potentiel de corrosion en fonction du temps d'immersion de l'électrode du cuivre dans NaCl 3% en absence (1) et en présence de $8,9 \text{ mmol.L}^{-1}$ de BAMTB (2), $\Omega = 1000 \text{ tpm}$

3- Courbes de polarisation

Les courbes potentiodynamiques obtenues au potentiel de corrosion après 1 h d'immersion ont été tracées séparément à une vitesse de balayage de 1 mV/s et une vitesse de rotation de 1000 tpm. À titre comparatif, les courbes sans inhibiteur sont également représentées.

3-1 Domaine anodique

Les courbes de polarisation anodique du cuivre après immersion 1 h en milieu NaCl 3% aéré en présence de BAMTB sont présentées sur la figure V-2. La courbe de polarisation anodique de l'électrode du cuivre dans NaCl 3% seul est également présentée à titre de comparaison.

La présence de l'inhibiteur diminue nettement les densités de courant anodiques. Pour des concentrations de 1 et 8,9 mmol.L⁻¹, on note un large domaine de passivité du métal ce qui indique que l'inhibiteur modifie complètement la réaction de dissolution du cuivre. Ainsi, la valeur de la densité de courant passe de 38 $\mu\text{A.cm}^{-2}$ dans le cas de l'échantillon témoin à respectivement 17 et 10 nA.cm⁻² pour des concentrations de 1 et 8,9 mmol.L⁻¹ en BAMTB et pour un potentiel de -0,15 V/ECS. Par ailleurs, à 0 V/ECS (potentiel de formation de Cu(I)), la densité de courant diminue de 20 mA.cm⁻² à 0,1 $\mu\text{A.cm}^{-2}$ en présence de 8,9 mmol.L⁻¹ d'inhibiteur. Ces résultats ne peuvent être expliqués que par la formation d'un film barrière à la surface permettant de ralentir la cinétique de dissolution anodique du cuivre.

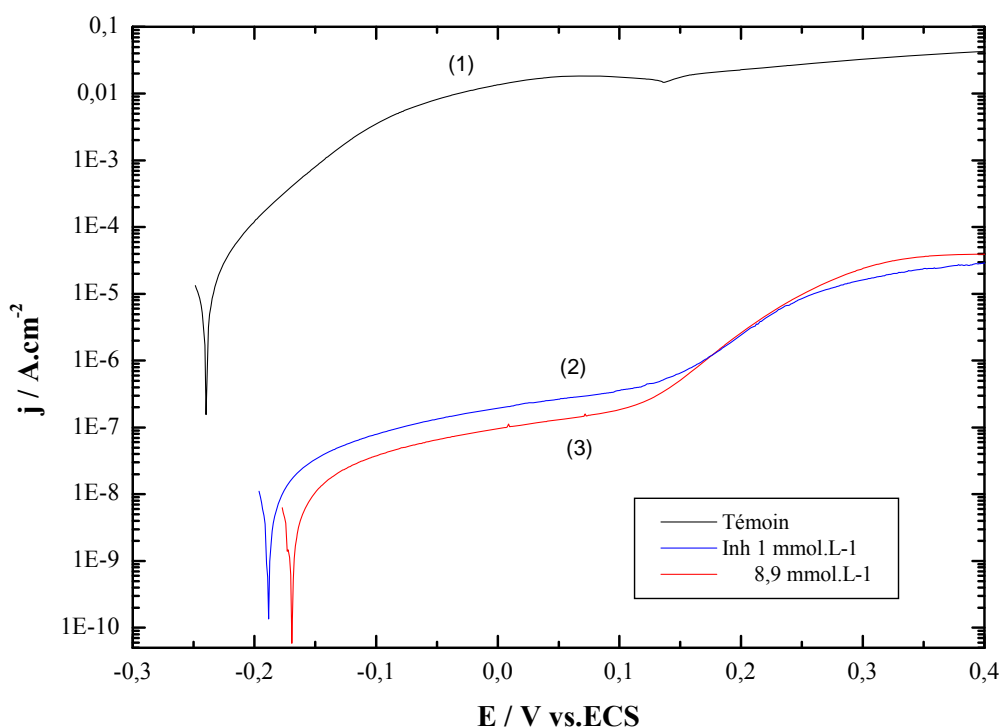


Figure V-2 : Courbes de polarisation anodique du cuivre dans NaCl 3% aéré en absence (1) et en présence de 1 mmol.L⁻¹ (2) et 8,9 mmol.L⁻¹ (3) de BAMTB, 1 mV/s, $\Omega = 1000$ tpm

3- 2 Domaine cathodique

Les courbes de polarisation cathodique du cuivre en milieu NaCl 3% en présence de différentes concentrations de BAMTB sont reportées sur la figure V-3. La courbe de polarisation cathodique de l'électrode du cuivre dans NaCl 3% seul est également présentée à titre de comparaison.

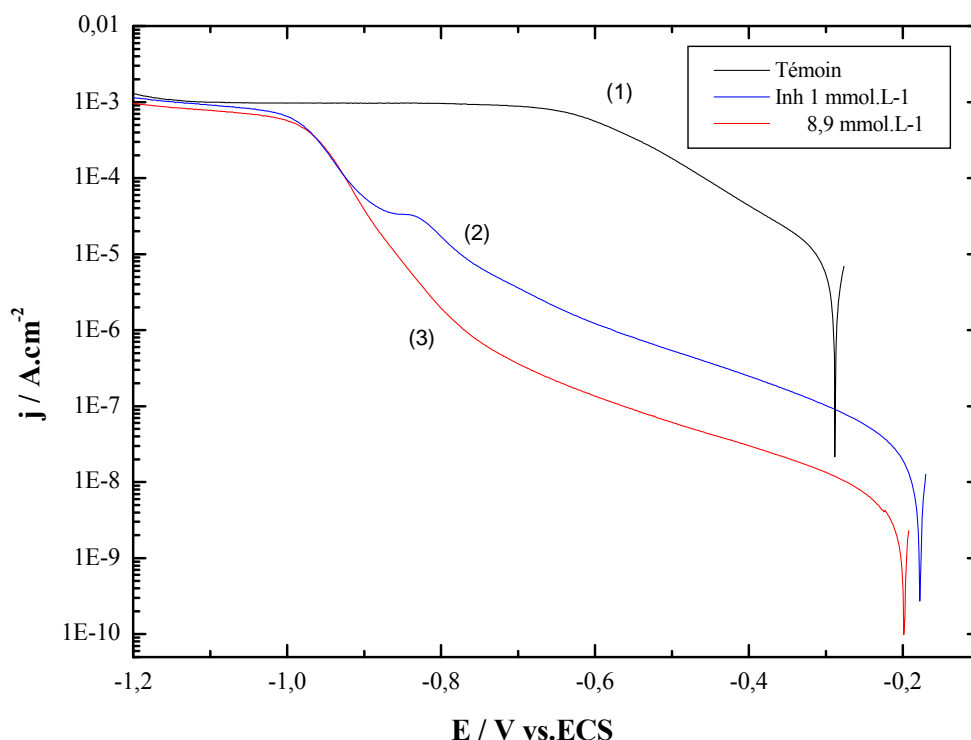


Figure V-3 : Courbes de polarisation cathodique du cuivre dans NaCl 3% aéré en absence (1) et en présence des concentrations 1 mmol.L⁻¹ (2) et 8,9 mmol.L⁻¹ (3) de BAMTB, $v = 1$ mV/s, $\Omega = 1000$ tpm

L'examen de cette figure montre que l'addition de BAMTB a un effet très remarquable. On note une forte diminution des densités de courant et un large domaine de linéarité indiquant la modification du contrôle cinétique de la réaction cathodique. Par exemple à -0,4 V/ECS, la densité du courant est (en valeur absolue) de $2,48 \cdot 10^{-7}$ et $3,03 \cdot 10^{-8}$ A.cm⁻² pour des concentrations 1 et 8,9 mmol.L⁻¹ en inhibiteur, respectivement. Elle est 1500 fois plus petite pour 8,9 mmol.L⁻¹ en BAMTB que celle observée en absence d'inhibiteur ($4,36 \cdot 10^{-5}$ A.cm⁻²). Cette diminution de densité de courant est attribuable à la formation du film qui joue le rôle d'une barrière de diffusion et limite la réduction de l'oxygène. En effet, le palier de réduction de l'oxygène similaire à celui observé en absence d'inhibiteur, n'est obtenu qu'aux fortes surtensions cathodiques (pour des potentiels supérieurs à -1 V/ECS) (voir figure V-3).

La diminution simultanée des densités de courant anodique et cathodique indique que l'inhibiteur est mixte, agissant à la fois sur les processus anodique et cathodique. Ceci explique la faible influence de l'inhibiteur sur la valeur du potentiel de corrosion observée dans la partie précédente.

On en déduit en appliquant la formule de Stern-Geary, la densité du courant de corrosion :

$$j_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (V-1)$$

Dans laquelle B est une constante de Stern-Geary dépendante de l'activité de la corrosion et R_p la résistance de polarisation.

La valeur de R_p est prise dans le domaine linéaire de la courbe tel que :

$$R_p = \left(\frac{\Delta E}{\Delta j} \right)_{E_{corr}} \quad (V-2)$$

La figure V-4 représente la régression non linéaire obtenue pour une courbe de polarisation anodique dans une solution de NaCl contenant 8,9 mmol.L⁻¹ de BAMTB.

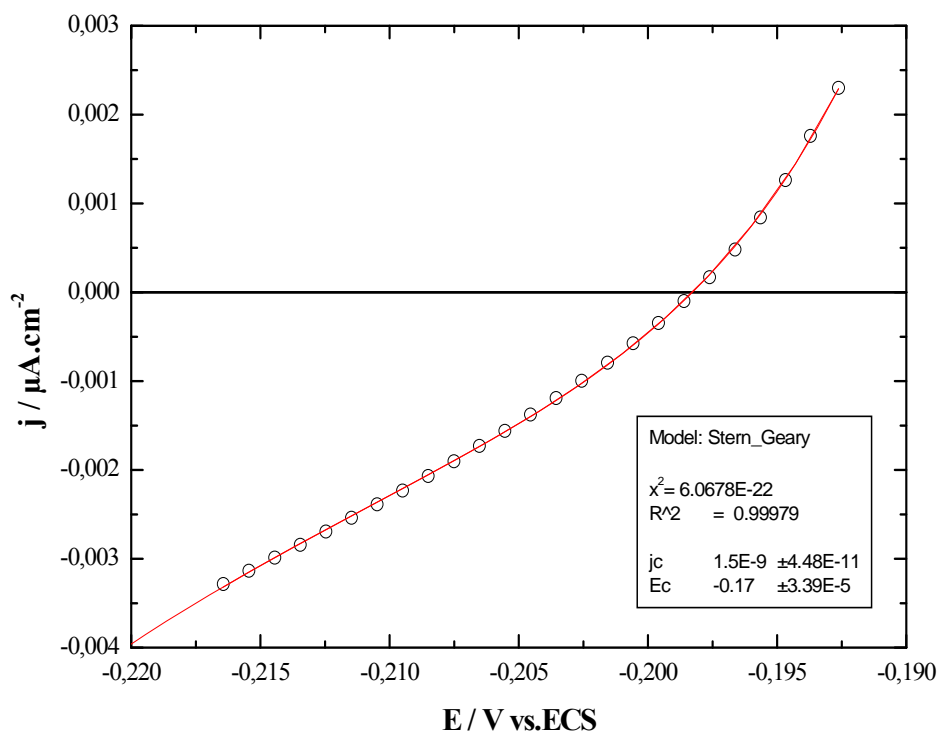


Figure V-4 : Comparaison des données expérimentales des courbes E-j avec les résultats de la régression linéaire selon l'équation de Stern-Geary pour l'électrode du cuivre immergée 1 heure dans NaCl 3% en présence de 8,9 mmol.L⁻¹ de BAMTB, $\Omega = 1000$ tpm

La comparaison des courbes expérimentales et calculées montre un excellent accord.

La mesure de la densité du courant de corrosion, nous permet de calculer l'efficacité inhibitrice qui est estimée par la relation suivante :

$$IE = \frac{j_{corr} - j_{corr}^{inh}}{j_{corr}} \times 100 \quad (V-3)$$

Où j_{corr} et j_{corr}^{inh} sont respectivement les densités du courant de corrosion en absence et en présence d'inhibiteur. L'ensemble des paramètres électrochimiques déterminés est résumé dans le tableau V-1.

Tableau V-1 : Paramètres électrochimiques pour la corrosion du cuivre dans NaCl 3% seul et en présence d'inhibiteur pour des concentrations de 1 et 8,9 mmol.L⁻¹ en inhibiteur, $\Omega = 1000$ tpm

Concentration mmol.L ⁻¹	E _{corr} V/ECS	j _{corr} A.cm ⁻²	v _{corr} µm.an ⁻¹	R _p (Ω.cm ²)	IE (%)
Sans inhibiteur	-0,29	9,4 x 10 ⁻⁶	112	2118	-
1	-0,18	3,7 x 10 ⁻⁹	0,044	1,5 x 10 ⁶	99,96
8,9	-0,17	1,5 x 10 ⁻⁹	0,021	3,3 x 10 ⁶	99,98

Ces résultats montrent une forte diminution de densité du courant de corrosion. La densité du courant de corrosion en présence d'inhibiteur est abaissée d'un facteur environ 5000 en passant de 9,4 µA.cm⁻² à 3,7 et 1,5 nA.cm⁻¹ en présence de 1 et 8,9 mmol.L⁻¹ en BAMTB respectivement. La vitesse de corrosion du cuivre diminue quand la concentration de l'inhibiteur augmente et atteint 21 nm.an⁻¹. L'efficacité maximale de ce composé est obtenue à partir de 8,9 mmol.L⁻¹ (99,98 %). Ces résultats très satisfaisants ont été attribués à la présence d'un film protecteur très adhérent à la surface du cuivre. La résistance de polarisation dans une solution NaCl 3% contenant 10 mmol.L⁻¹ de BTA est égale à 39 kΩ.cm² [78]. Elle atteint une valeur stationnaire de 1 MΩ.cm² durant les 18 heures d'immersion [28].

3-3 Courbe de polarisation cathodique après immersion 15 h de l'électrode

Afin de mieux comprendre l'influence de l'oxyde de cuivre Cu₂O dans le mécanisme de protection du cuivre par du BAMTB, nous avons tracé la courbe cathodique après immersion de l'électrode du cuivre pendant 15 heures dans NaCl 3% aéré en absence et en présence de 8,9 mmol.L⁻¹ d'inhibiteur. La figure V-5 montre que le BAMTB empêche la formation et la croissance de Cu₂O et se forme sur une surface exempte d'oxyde. En absence d'inhibiteur, un

pic de réduction de Cu_2O apparaît vers $-0,93 \text{ V/ECS}$. La formation de cet oxyde est donc due à la présence d'oxygène dissous. On observe la disparition de ce pic en présence de BAMTB qui bloque totalement la surface de cuivre nue. Les densités de courant cathodique sont nettement plus faibles donc la quantité d'oxygène dissous est insuffisante pour réduire l'oxyde. En outre, le pH de la solution NaCl 3% en présence d'inhibiteur est entre 3 et 4. Thermodynamiquement, le Cu_2O est instable dans des solutions acides [6].

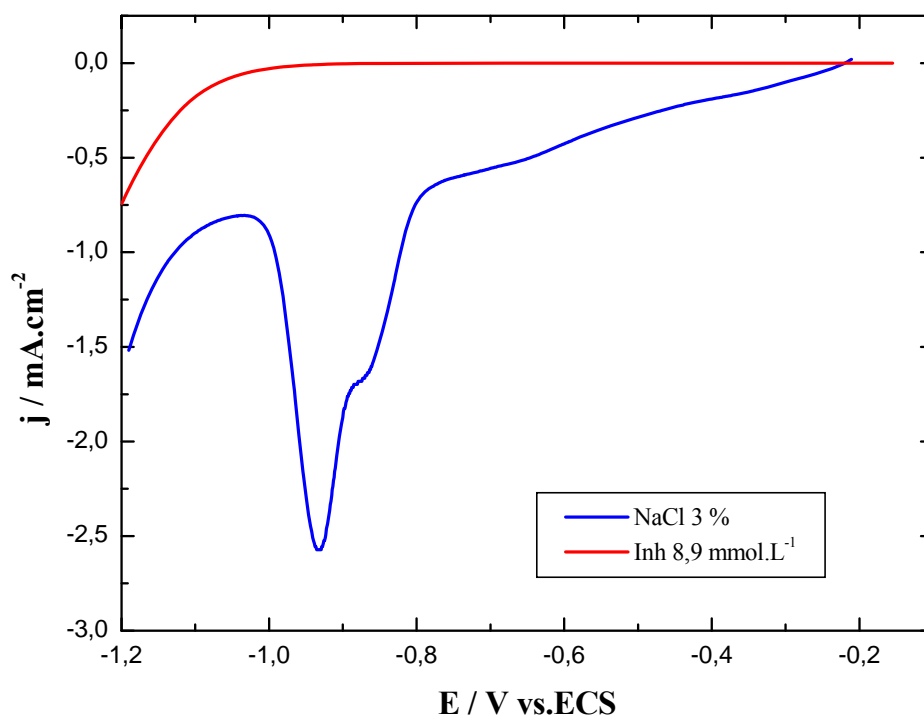
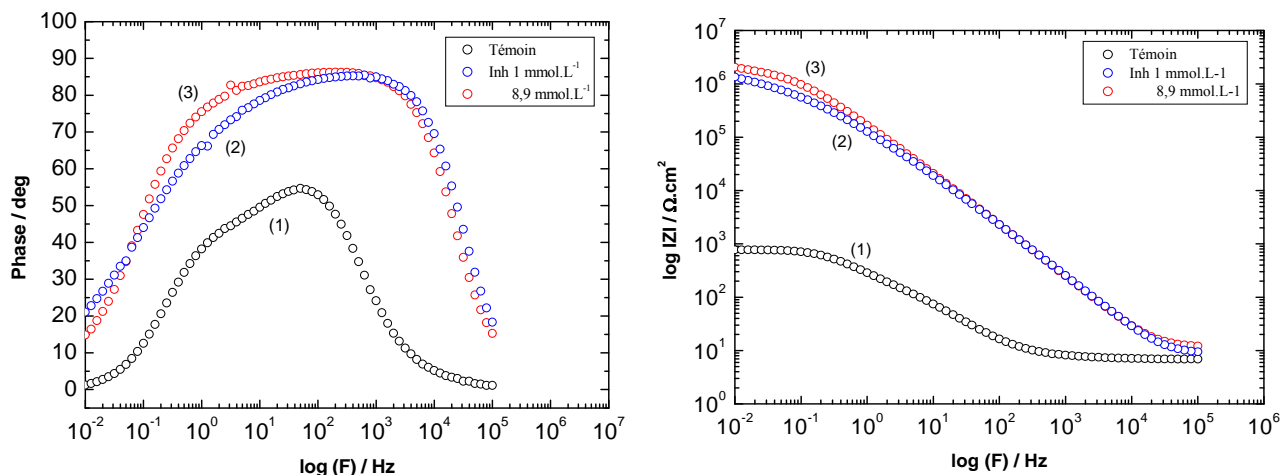


Figure V-5 : Courbes de polarisation cathodique de l'électrode du cuivre dans NaCl 3% aéré après 15 heures d'immersion en absence et en présence de $8,9 \text{ mmol.L}^{-1}$ de BAMTB, $v = 1 \text{ mV/s}$, $\Omega = 1000 \text{ rpm}$

4- Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les figures V-6 et V-7 représentent les diagrammes d'impédance en représentation de Bode et de Nyquist pour une électrode de cuivre immergée dans une solution de NaCl 3% aéré avec des concentrations de 1 et $8,9 \text{ mmol.L}^{-1}$ en inhibiteur. Les courbes d'impédance de l'électrode du cuivre dans NaCl 3% seul sont également présentées à titre de comparaison.



Figures V-6 : Diagrammes d'impédance en représentation de Bode d'une électrode de cuivre dans NaCl 3% aéré, en absence (1) et en présence de 1 (2) et 8,9 (3) mmol.L⁻¹ de l'inhibiteur à 1 heure d'immersion, $\Omega = 1000$ tpm

Le tracé de l'impédance électrochimique en coordonnées de Bode met en évidence la présence d'une seule constante de temps bien définie. La valeur de la résistance de polarisation peut être déterminée sur le diagramme de Nyquist, au point d'intersection de la boucle BF avec l'axe des réels (après soustraction de la résistance de l'électrolyte qui est négligeable devant la résistance de polarisation en présence de l'inhibiteur).

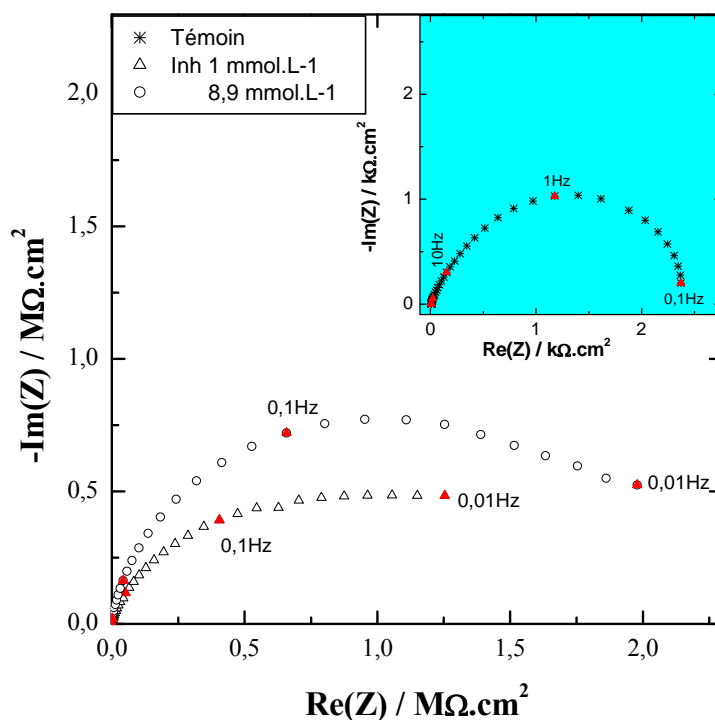


Figure V-7 : Diagrammes d'impédance en représentation de Nyquist d'une électrode de cuivre dans NaCl 3% aéré en absence et en présence de 1 et 8,9 mmol.L⁻¹ de BAMTB, $\Omega = 1000$ tpm.

L'efficacité du film est estimée à l'aide de la relation suivante :

$$E\% = \frac{R_p - R_p^0}{R_p} 100 \quad (V-4)$$

Où R_p^0 et R_p représentent la résistance de polarisation en absence et en présence de BAMTB.

Les valeurs de R_p ainsi déterminées sont de $2 \cdot 10^3$, $1,5 \cdot 10^6$ et $3 \cdot 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$, respectivement en absence et en présence de 1 et 8,9 mmol L⁻¹ d'inhibiteur. Ces valeurs sont en bon accord avec les valeurs de R_p déterminées par la relation de Stern et Geary (tableau V-1) et traduisent la très bonne efficacité de l'inhibiteur dans ce milieu vis-à-vis de la corrosion du cuivre. On constate que le temps d'immersion de 1 heure est suffisant pour former un film protecteur très adhérent. Il est à noter que l'efficacité inhibitrice de BTA, après 3 heures d'immersion dans NaCl 0,5 M est de 770 K $\Omega \cdot \text{cm}^2$ pour une concentration de 10⁻¹ mol.L⁻¹ en BTA [114].

Le tracé de la courbe $-Im(Z)$ en fonction de la fréquence en coordonnées logarithmique, dans le domaine hautes fréquences, pour le cuivre immergé 1 heure dans NaCl 3% aéré en présence d'inhibiteur est représenté sur la figure V-8. Cette variation est linéaire et de pente égale environ $\alpha = -0,96$. Ceci indique que la boucle capacitive peut être interprétée directement comme une pure capacité (α proche de 1) et que le comportement CPE observé est directement attribuable à la géométrie disque plan enrobé dans un isolant de l'électrode de travail.

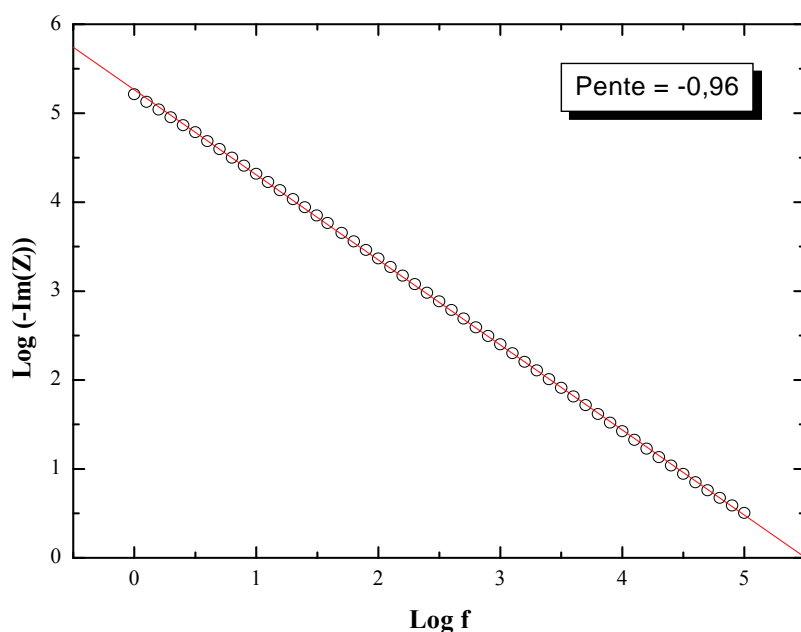


Figure V-8 : Variation du log (-Partie imaginaire) en fonction de log (fréquence) de l'interface Cu/8,9 mmol.L⁻¹ de BAMTB+NaCl 3% aéré, $\Omega = 1000$ tpm

5- Effet du temps d'immersion sur les diagrammes d'impédance électrochimiques

La figure V-9 représente les diagrammes d'impédance de Nyquist obtenus sur électrode tournante de cuivre dans NaCl 3% aéré, en présence de $8,9 \text{ mmol.L}^{-1}$ d'inhibiteur, pour différents temps d'immersion. Ces diagrammes montrent un comportement capacitif de l'interface dans tout le domaine de fréquence examiné et se caractérisent par une seule boucle capacitive.

L'addition de BAMTB se traduit par une forte augmentation de l'impédance totale indiquant un renforcement du pouvoir inhibiteur. Après 30 heures d'immersion, la résistance de polarisation est supérieure à $20 \text{ M}\Omega.\text{cm}^2$, soit plus de quatre fois plus grande qu'après deux heures d'immersion (environ $5 \text{ M}\Omega.\text{cm}^2$).

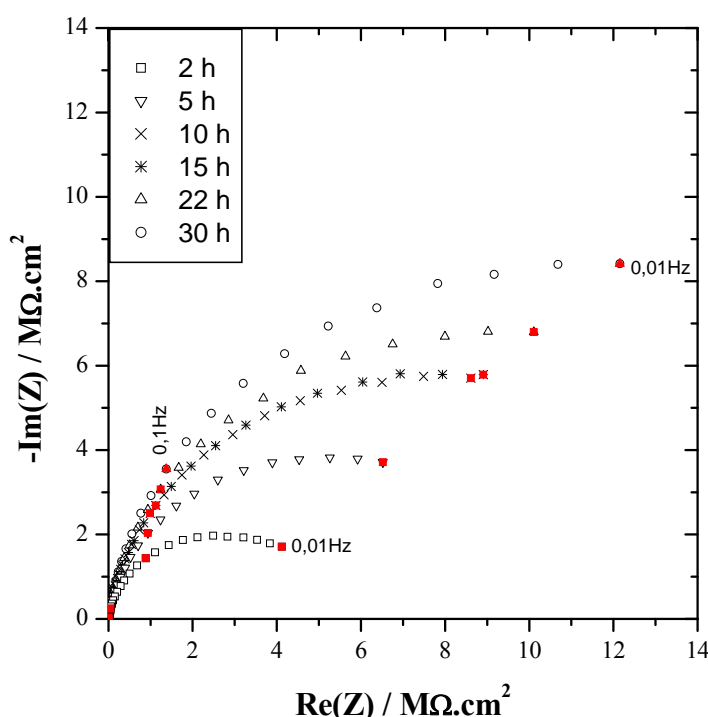


Figure V-9 : Diagrammes d'impédance en représentation de Nyquist d'une électrode de cuivre dans NaCl 3% aéré, en présence d'une concentration de $8,9 \text{ mmol.L}^{-1}$ de l'inhibiteur à différents temps d'immersion, $\Omega = 1000 \text{ tpm}$.

Les valeurs de C_f sont de l'ordre du $\mu\text{F.cm}^{-2}$, ce qui correspond à des valeurs un peu faibles pour être attribuées à une capacité de double couche. Par contre ces valeurs peuvent être attribuées à la capacité d'un film protecteur qui se forme en présence de l'inhibiteur. En effet, on peut alors estimer l'épaisseur de cette couche à partir de la relation :

$$d = \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{C_f} \quad (V-5)$$

Où :

ε est la constante diélectrique du matériau constituant la couche (de l'ordre de 4 pour les dérivés de triazole [264,265], et ε_0 est la permittivité du vide ($8,85 \cdot 10^{-14} \text{ F.cm}^{-1}$).

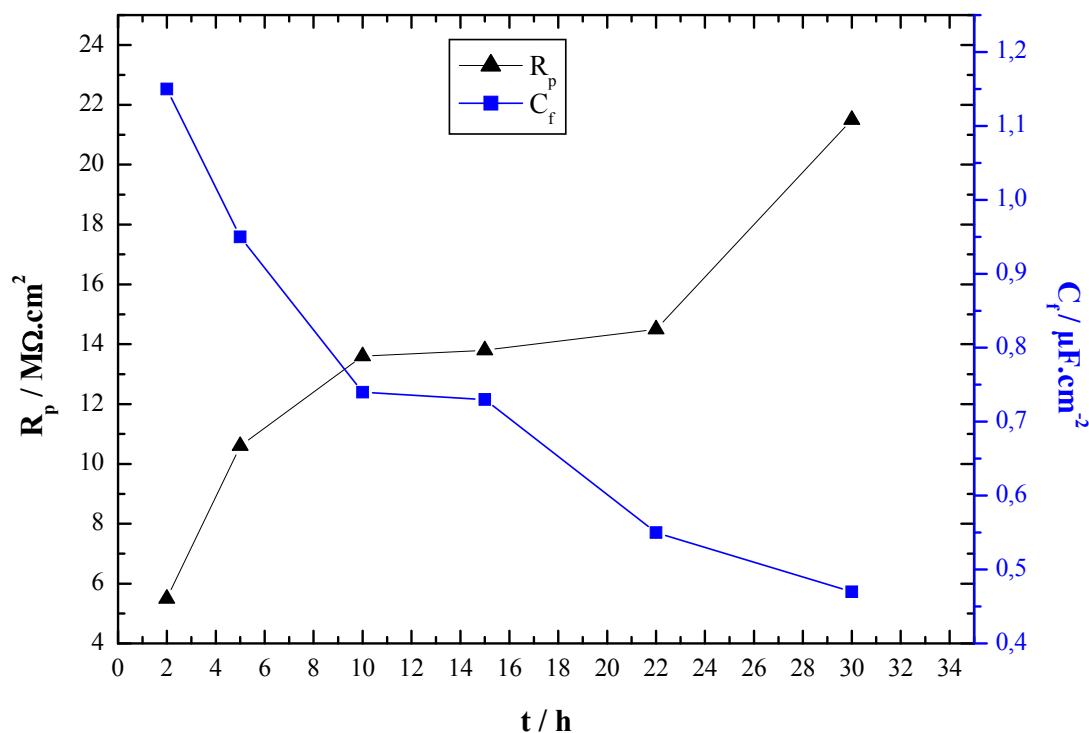


Figure V-10 : Variations de la capacité du film et de la résistance de polarisation en fonction du temps d'immersion d'une électrode de cuivre dans NaCl 3% en présence de 8,9 mmol.L⁻¹ de l'inhibiteur, $\Omega = 1000$ tpm.

La capacité du film C_f diminue avec le temps. Cette diminution peut être expliquée par un épaissement du film formé à la surface de cuivre. Les valeurs enregistrées en présence de 8,9 mmol.L⁻¹, sont plus petites indiquant également que le film d'inhibiteur formé est plus épais. Le film formé avec le BAMTB continue à croître avec le temps, limitant ainsi le transport de matière des espèces agressives vers l'interface métallique.

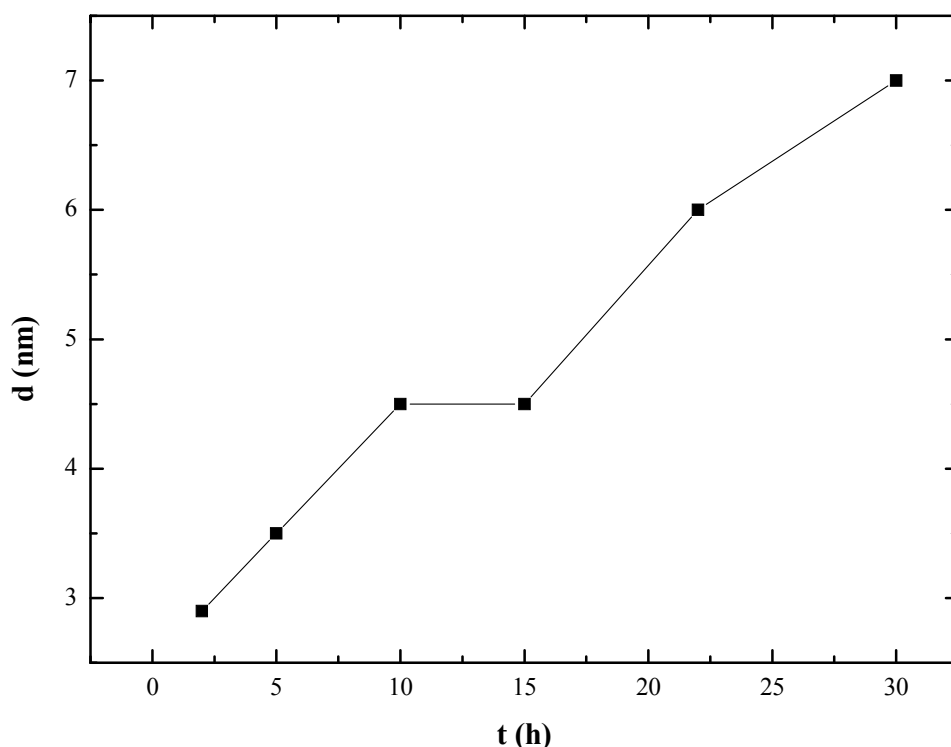


Figure V-11 : Variation de l'épaisseur en fonction du temps d'immersion d'une électrode de cuivre dans NaCl 3% aéré en présence de $8,9 \text{ mmol.L}^{-1}$ de l'inhibiteur, $\Omega = 1000 \text{ tpm}$.

Les évolutions des valeurs de résistance de polarisation, de capacité et d'épaisseur de la couche pour une concentration de $8,9 \text{ mmol.L}^{-1}$ sont présentées sur les figures V-10 et V-11. On note que la diminution de la capacité du film et l'augmentation concomitante de la résistance de polarisation correspondent à l'épaississement du film protecteur qui se forme à la surface de l'électrode.

6- Caractérisation *ex situ* de l'électrode de cuivre après une immersion d'une semaine

Afin d'établir si l'inhibition est due à la formation d'un film de molécules organiques à la surface de cuivre, une analyse de surface de l'électrode au cours de son immersion dans NaCl 3% pendant une durée d'une semaine, en présence de $8,9 \text{ mmol.L}^{-1}$ de l'inhibiteur, a été effectuée par microscopie électronique à balayage (MEB), spectrométrie en dispersion d'énergie (EDS), spectroscopie Raman et par spectroscopie de photoélectrons (XPS).

6-1 Microscopie électronique à balayage et analyse EDS

La figure V-12 montre l'état de surface de cuivre après une immersion d'une semaine dans une solution aérée de NaCl 3% en présence de $8,9 \text{ mmol.L}^{-1}$ d'inhibiteur. Les photos donnent une vision de l'électrode à deux échelles différentes : $1 \mu\text{m}$ et $10 \mu\text{m}$. La surface ne

présente aucune aspérité et conserve son aspect initial. Il apparaît clairement que le BAMTB empêche la corrosion de cuivre en bloquant les sites actifs du métal, ce qui est en bon accord avec les mesures électrochimiques présentées dans les parties précédentes.

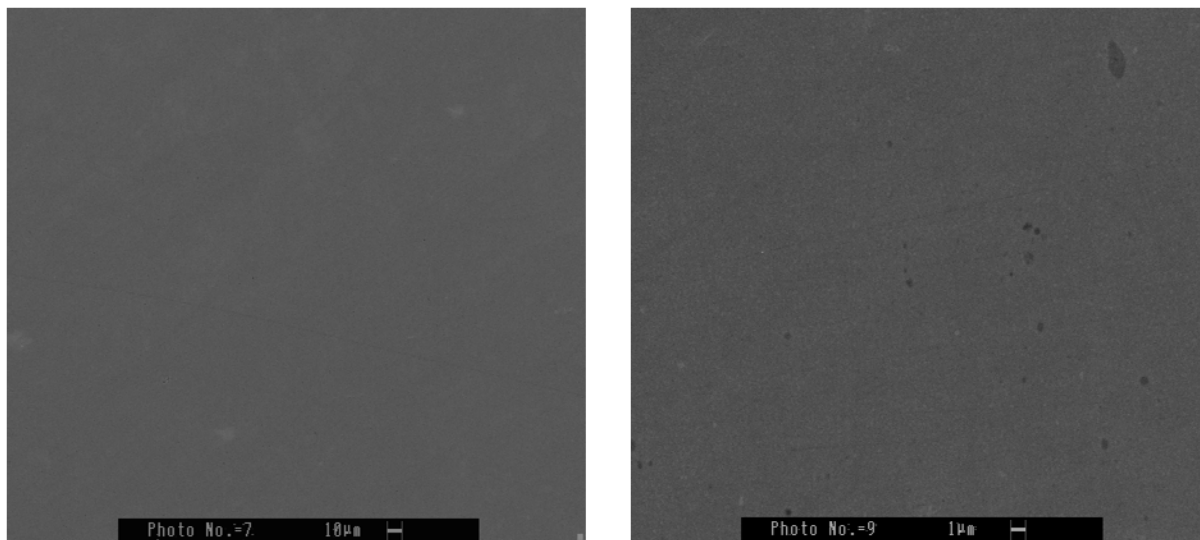


Figure V-12 : Observations MEB à deux échelles différentes d'une électrode de cuivre après une semaine d'immersion au potentiel de circuit ouvert dans NaCl 3% aéré en présence de 8,9 mmol.L⁻¹ de l'inhibiteur, $\Omega = 1000$ tpm.

L'analyse EDS montre la présence du pic du soufre à 2,3 keV et la disparition des pics correspondant à l'oxygène et au chlore (figure V-13). À titre de comparaison, le pic du soufre n'apparaît pas dans l'échantillon témoin, permettant d'exclure l'hypothèse d'une contamination de l'échantillon.

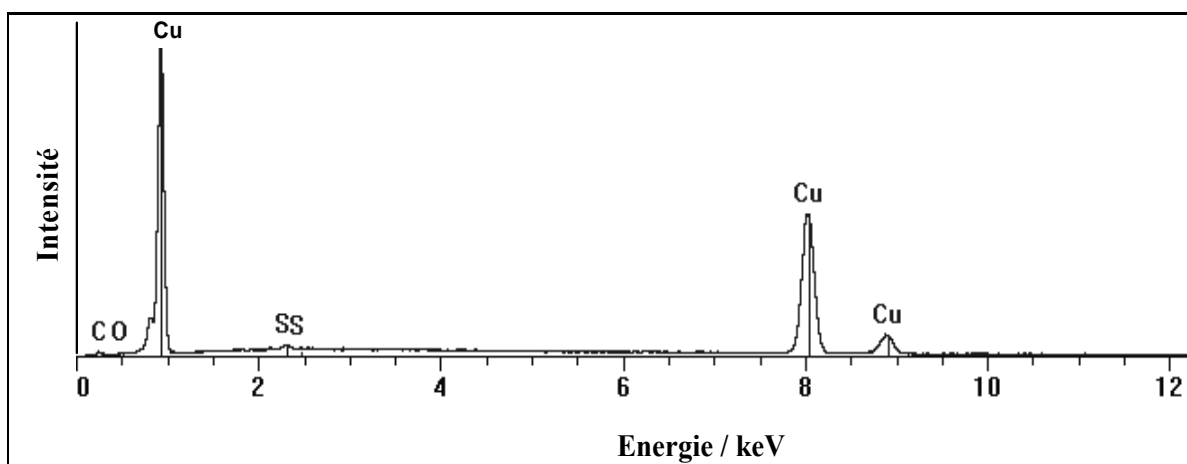


Figure V-13 : Spectre EDS d'une électrode de cuivre immergée 1 semaine au potentiel de circuit ouvert dans NaCl 3% aéré en présence de 8,9 mmol.L⁻¹ de BAMTB, $\Omega = 1000$ tpm.

La présence de soufre est attribuée à l'inhibiteur organique utilisé. Le film que nous avons obtenu est très adhérent et il est très difficile de le décoller. En effet, il est insoluble dans des solvants organiques à savoir l'éthanol, le méthanol, l'acétone, l'hexane ou le toluène.

6-2 Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman a permis de mettre en évidence les vibrations caractéristiques de l'inhibiteur.

Nous avons reporté sur la figure V-14 les spectres du ligand BAMTB à l'état solide (spectre de référence), de l'électrode de cuivre immergée une semaine dans NaCl 3% aéré et de l'électrode de cuivre après immersion une semaine dans NaCl 3% en présence de BAMTB (8,9 mmol.L⁻¹).

Le spectre Raman de l'électrode de cuivre immergée une semaine dans NaCl 3% présente une bande à 511 cm⁻¹ et deux triplets observés dans les régions 900-1000 et 3300-3400 cm⁻¹ attribués aux hydroxychlorure de cuivre (atacamite) Cu₂(OH)₃Cl [266,267].

L'inhibiteur à l'état solide quand à lui présente une bande du groupement C=S à 507 cm⁻¹ [268,269]. Ces énergies de vibration sont caractéristiques de la forme thione de l'inhibiteur.

Par ailleurs, le spectre Raman de l'électrode de cuivre dans NaCl 3% en présence de BAMTB met en évidence les mêmes bandes caractéristiques que celle du BAMTB à l'état solide. Outre les bandes de l'inhibiteur, d'autres bandes apparaissent. La bande observée à 730 cm⁻¹ est attribuée à la vibration du groupement C-S-Cu [270], indiquant ainsi de la formation d'un complexe à la surface de l'électrode et de la coordination de soufre au cuivre. La disparition de la vibration à 507 cm⁻¹ caractéristique de C=S confirme la coordination. Il est à noter que le complexe BAMTB-Cu(I) synthétisé présente les mêmes bandes caractéristiques observées sur le spectre Raman de l'électrode en milieu NaCl 3% en présence de l'inhibiteur.

Le tableau V-2 donne les bandes les plus caractéristiques du ligand BAMTB à l'état solide et de l'électrode de cuivre recouverte de l'inhibiteur. Les résultats obtenus plaident en faveur d'une action de l'inhibiteur par formation d'un complexe protecteur Cu(I)-inhibiteur.

Aussi, ces observations ont été discutées avec l'appui des résultats par XPS.

Tableau V-2 : Spectroscopie Raman de BAMTB solide et de l'électrode de cuivre recouverte avec un film inhibiteur [1]

BAMTB solide		Film inhibiteur déposé sur la surface de l'électrode	
Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Assignement	Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Assignement
2873, 2908	C-H		
2944, 2980			
1619	NH ₂	1640	NH ₂
1445, 1465	N-C(-S)	1550	N-C(-S)
1354	N-N	1350	N-N
1271	N-N	1285	N-N
1163	N-C(-N)	1163	N-C(-N)
1073	N-H		
964	CH ₂	965	CH ₂
814	CH ₂ -CH ₂	837	CH ₂ -CH ₂
507	C=S	730	C-S(-Cu)

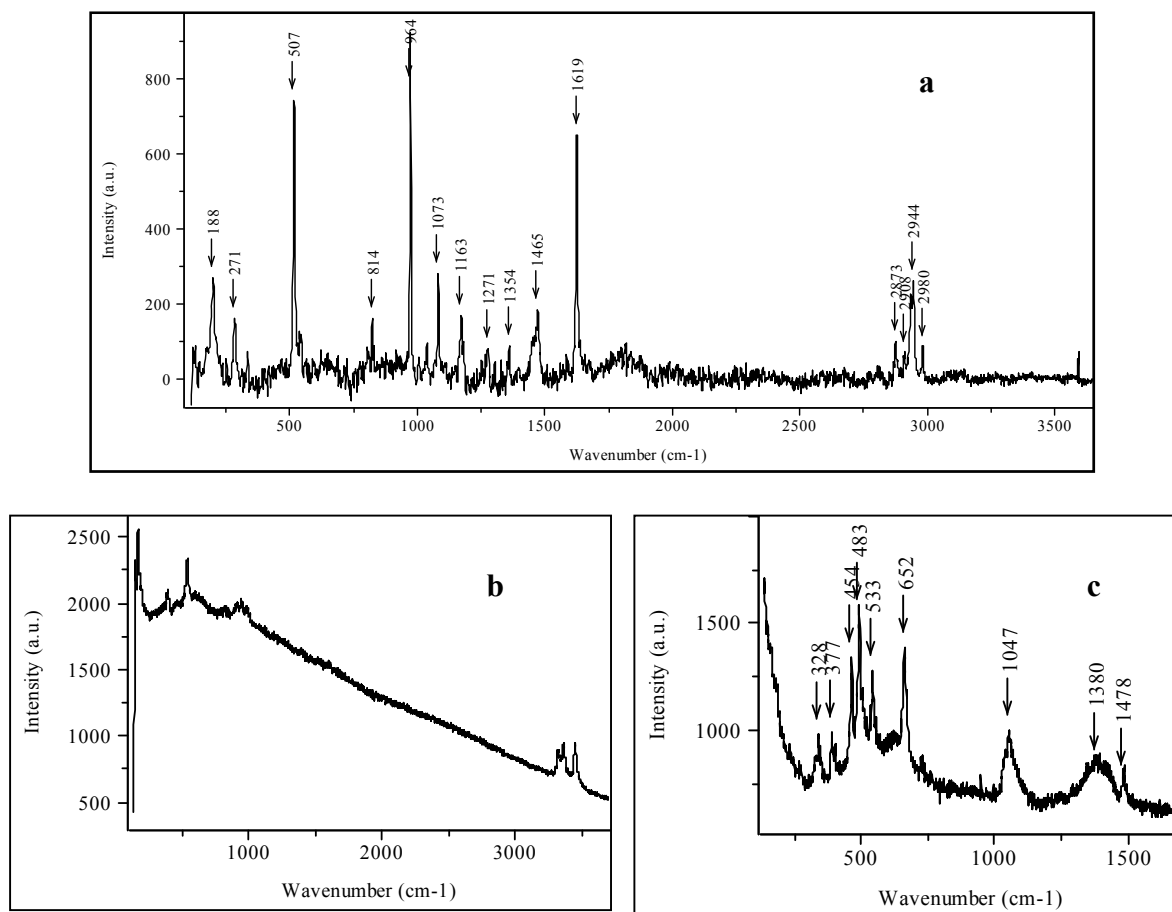


Figure V-14 : Spectres Raman du BAMTB solide (a), d'une électrode de cuivre immergée 1 semaine à circuit ouvert dans NaCl 3% aérée en absence (b) et en présence de 8,9 mmol.L⁻¹ de BAMTB (c)

6-3 Analyse XPS

Des analyses XPS ont été réalisées à la surface du cuivre massif dans une solution NaCl 3% aérée, en absence et en présence de l'inhibiteur. Les spectres du ligand à l'état solide ainsi que le spectre du complexe synthétisé (BAMTB-Cu(I)) sont aussi présentés à titre de comparaison (figure 1-E, figure 2-E, annexe E).

Le spectre XPS présenté sur la figure V-15, pour le cuivre immergé 92 heures dans NaCl 3% présente un pic C1S à 285 eV, le carbone résulte essentiellement de la contamination extérieure induite par les diverses manipulations et contacts avec l'air [187]. Les pics Cu2p à 932,81 eV et à 953 eV sont attribués au Cu(I) [271-278]. L'énergie de liaison de O1S BE = 530,5 eV sert de référence pour caractériser l'oxygène de l'oxyde de cuivre(I) sur la surface de cuivre [279,280]. En effet, le seul oxyde présent à la surface du cuivre après 92 heures d'immersion est l'oxyde cuivreux Cu₂O puisque on n'observe pas le pic du Cu (II). Pour les spectres XPS en présence de l'inhibiteur (figure V-16), on observe deux pics de C1S, à 284,91 eV et un autre à 286,5 eV. Le pic à 284,91 eV indique la présence de quatre carbonés

de groupement alkyle $-(CH_2)_4-$ [281,282]. Le pic C1S à 286,5 eV est dû à la présence des carbones de l'anneau triazole. Le spectre Cu2P présente deux pics à 932,49 eV et 953 eV qui sont attribués au complexe Cu(I) formé sur la surface. Cependant, Cu(II) à 933,5 eV [272,283], n'est pas détecté, la formation d'un complexe avec le Cu(II) est à exclure. Le O1S à 532,40 eV indique la présence de Cu_2O . Ce dernier est peut être un oxyde natif formé dans l'intervalle entre le polissage de l'électrode et l'analyse XPS. Le N1S présente un pic à 399,67 eV attribué à l'atome d'azote dans BAMTB. La position du pic est en accord avec la littérature concernant les composés organiques contenant l'azote [284,285]. Le spectre S2P présente une énergie de 162,5 eV et est attribuée aux bandes thiolates et S-Cu [286-293]. Le pic S2P centré à 226,5 eV est attribué à la liaison Cu-S [294-298]. Ces résultats montrent que le BAMTB coordine avec le cuivre pour former des liaisons Cu-S. Il a été suggéré que l'interaction de l'atome de soufre avec la surface de métal résulte de la formation d'un complexe protecteur insoluble dans l'électrolyte [299-302]. Tremont et al. [303] ont montré que les inhibiteurs qui possèdent un atome de soufre sont chimisorbés à la surface *via* l'atome de soufre. L'ensemble des résultats est en accord avec ceux obtenus par Raman et EDS et permettent de décrire plus précisément les différentes interactions entre la molécule de l'inhibiteur et le cuivre.

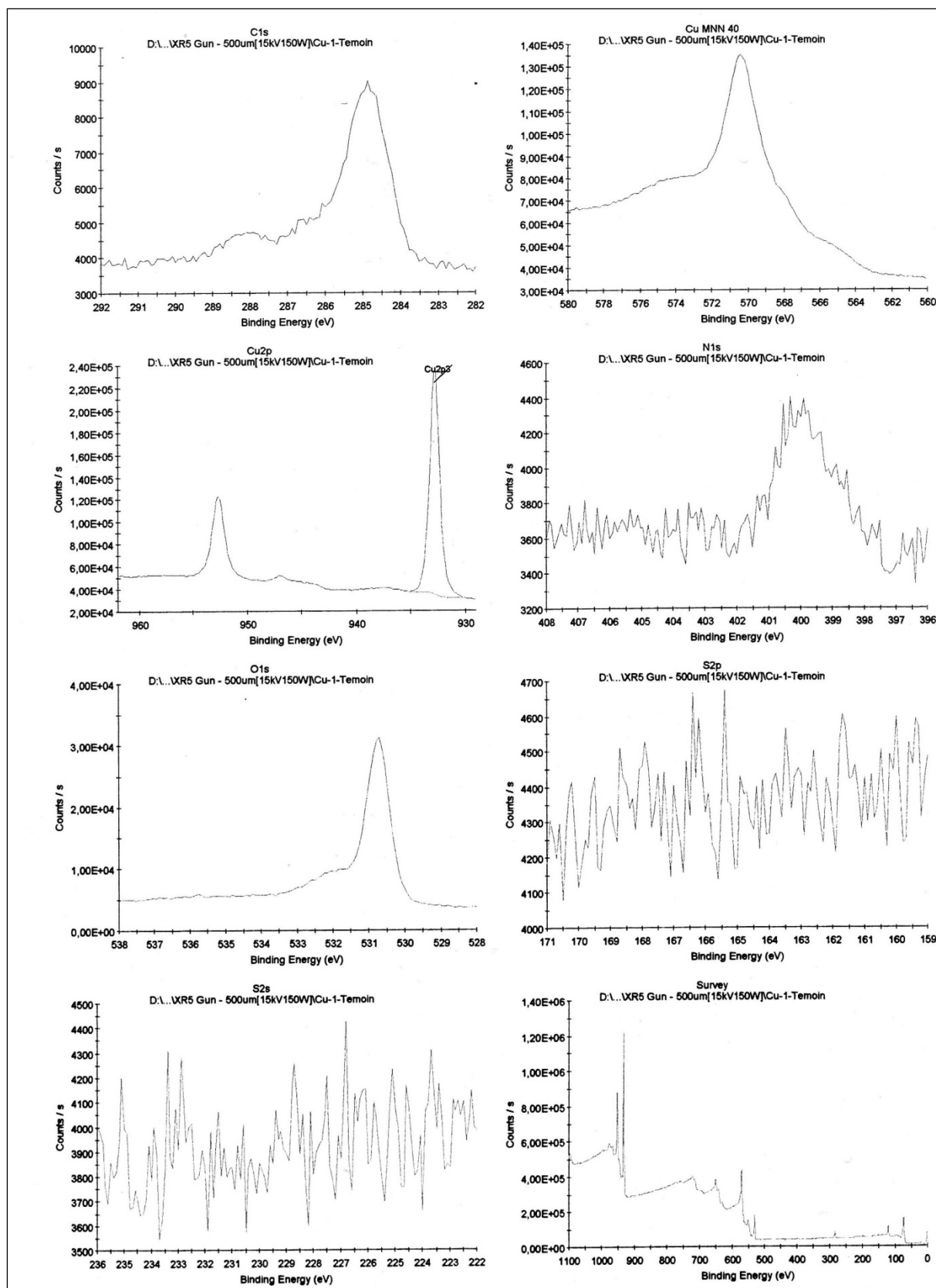


Figure V-15 : Spectres XPS du cuivre massif après immersion 92 heures dans NaCl 3%.

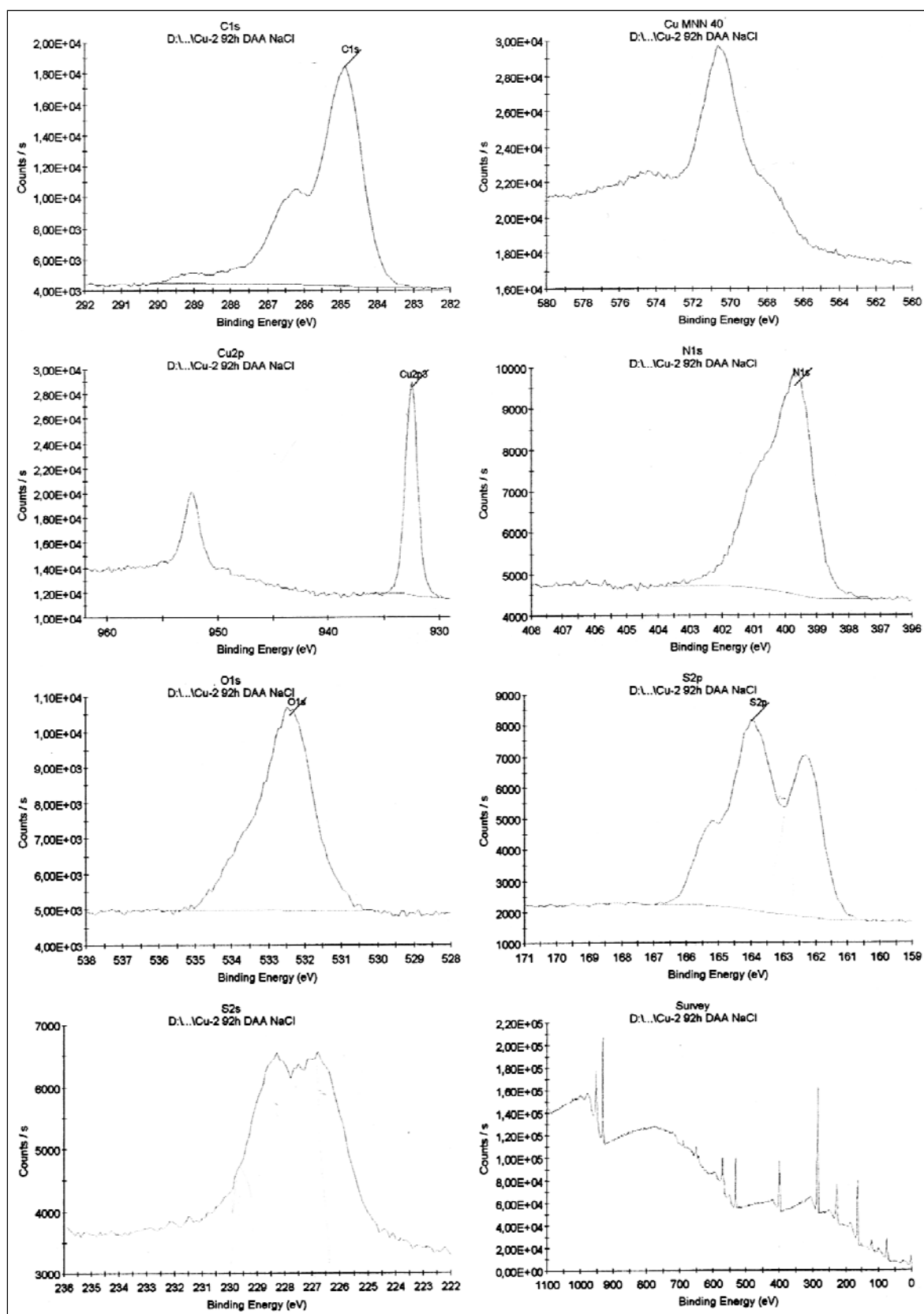


Figure V-16 : Spectres XPS du cuivre massif après immersion 92 heures dans NaCl 3%+ BAMTB 8,9 mmol.L⁻¹.

7- Mécanisme de formation du film inhibiteur

La présence d'un film à la surface du cuivre est le résultat d'une adsorption de type physique (film adsorbé faiblement lié) et/ou d'une chimisorption (film fortement lié par l'établissement de liaison chimique entre le substrat métallique et le film). Afin d'accéder à la composition du film déposé, des analyses de surface (spectrométrie en dispersion d'énergie, spectroscopie Raman et spectroscopie de photoélectrons) nous ont permis d'identifier le film formé à la surface de cuivre. Les tests électrochimiques et les caractérisations de surface effectuées montrent que l'inhibiteur n'agit pas seulement par une simple adsorption mais forme un film chimisorbé à la surface du cuivre. En particulier, les spectroscopies Raman et XPS ont permis de mettre en évidence la formation de liaison S-Cu (vibration à 730 cm^{-1} et l'apparition de deux pics S2P à 162,5 et 226,5 eV). La disparition de la bande C=S en Raman et l'apparition de la bande S-Cu indique que le BAMTB est chimiquement adsorbé à la surface du cuivre. Compte tenu de ces résultats, on propose le mécanisme suivant (figure V-17) :

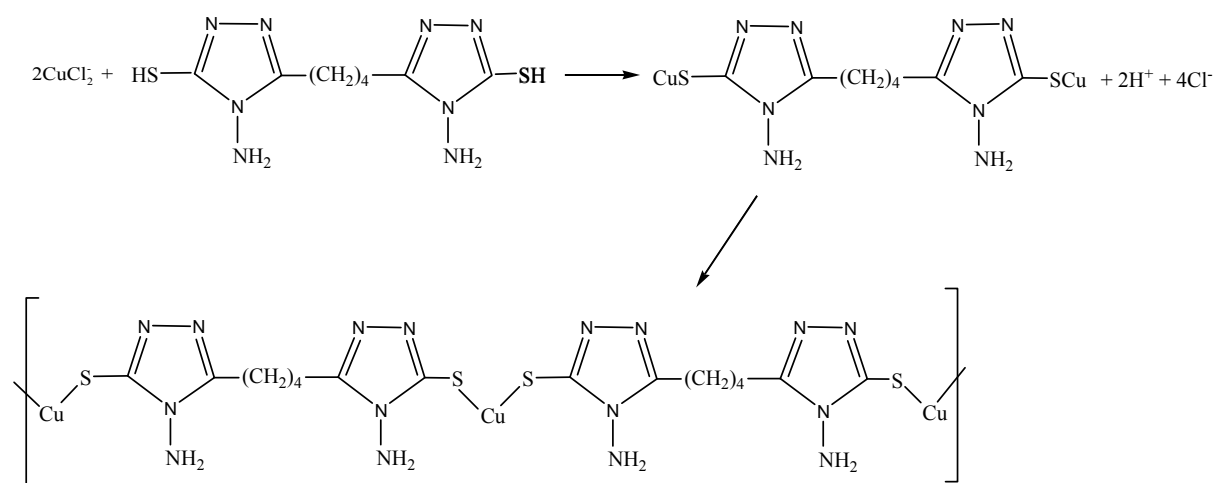


Figure V-17 : Mode d'action de l'inhibiteur vis-à-vis de cuivre en milieu NaCl 3% aéré

En effet, le BAMTB peut former un complexe Cu(I)-BAMTB ou un complexe polymérique avec les ions Cu(I) issus de la dissolution de l'électrode. Les analyses EDS de la surface du cuivre recouverte par l'inhibiteur montrent que la participation des ions chlorure de l'électrolyte ainsi que celles des oxydes ou hydroxyde est à exclure du fait de la disparition des pics du chlore et de l'oxygène en présence du film d'inhibiteur (figure V-13).

8- Effet de la surtension anodique sur l'inhibition de la corrosion du cuivre

Une étude chronoampérométrique a été réalisée à des potentiels oxydants (0,15 et 0,3 V/ECS).

8-1 Polarisation anodique à 0,15 V/ECS

La courbe chronoampérométrique a été tracée en imposant un potentiel de -0,15 V/ECS (figure V-18) c'est-à-dire en appliquant une faible surtension anodique par rapport au potentiel de corrosion.

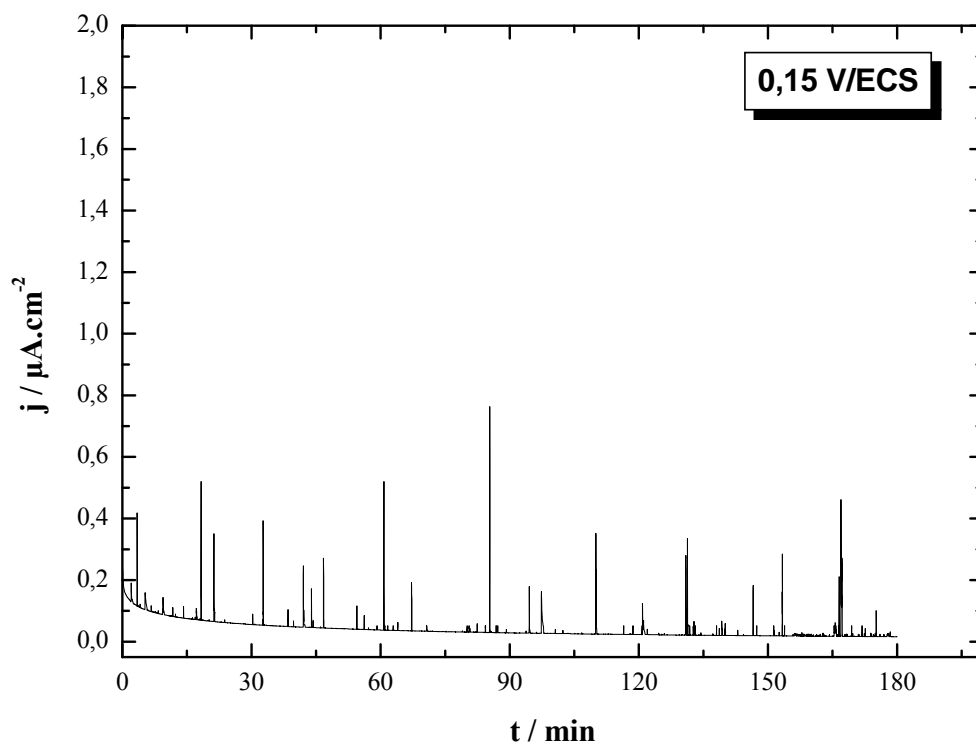


Figure V-18 : Courbe chronoampérométrique du cuivre polarisé 3 heures dans une solution aérée de NaCl 3% en présence de 8,9 mmol.L⁻¹ de BAMTB à E = 0,15 V/ECS, Ω = 1000 tpm

Cette courbe montre que la densité de courant s'est stabilisée dès l'immersion de l'électrode et atteint 16 nA.cm⁻², ce qui révèle la formation d'une couche protectrice à la surface de l'électrode. On observe également des transitoires de courant de faible amplitude (inférieur à 1 μAcm⁻²) que l'on a attribué à des processus rapides d'attaque/repassivation de l'électrode. L'action de l'inhibiteur a été confirmée par les tests électrochimiques transitoires, les observations et analyses de surface.

Une mesure d'impédance électrochimique présentée sur la figure V-19 et effectuées après le tracé de la courbe chronoampérométrique confirme ce résultat. Sur le diagramme de Bode, une seule constante de temps est observée. Elle est associée au film inhibiteur formé à la surface de l'électrode de cuivre. L'amplitude de la boucle est d'environ 7 MΩ.cm² caractérisant la formation d'un film résistant à la dissolution active de cuivre.

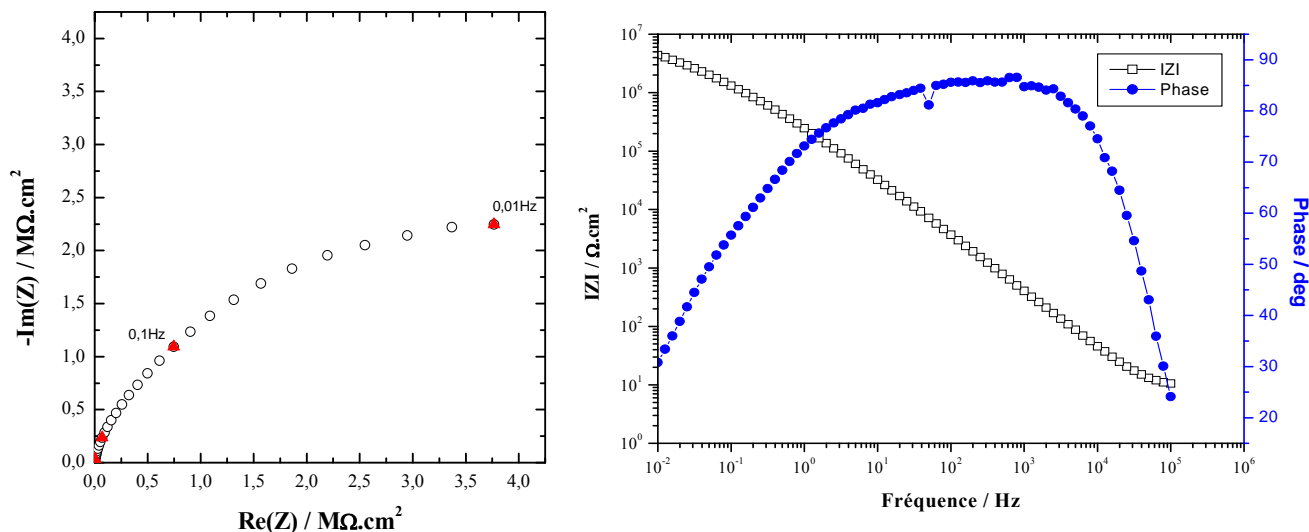


Figure V-19 : Courbe d'impédance d'une électrode de cuivre en milieu NaCl 3% aéré en présence de $8,9 \text{ mmol.L}^{-1}$ de BAMTB, après polarisation 3 heures à $E = 0,15 \text{ V/ECS}$, $\Omega = 1000 \text{ tpm}$

La surface de l'électrode a été observée par microscope optique et MEB.

L'observation de l'électrode par microscope optique montre que l'aspect de la surface est brillant et lisse. Ceci s'interprète par la formation d'un film mince adhérent (figure V-20).

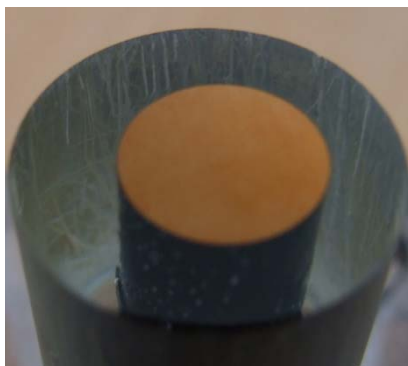


Figure V-20 : Image de microscopie optique de l'électrode de cuivre après polarisation 3 heures à $E = 0,15 \text{ V/ECS}$ dans NaCl 3% aéré en présence de $8,9 \text{ mmol.L}^{-1}$ de BAMTB, $\Omega = 1000 \text{ tpm}$.

La figure V-21 montre la morphologie obtenue au MEB du film d'inhibiteur formé sur l'électrode de cuivre après 3 heures de polarisation à $E = 0,15 \text{ V/ECS}$. Les photos présentent deux agrandissements différents avec des échelles respectives de $1 \mu\text{m}$ et $10 \mu\text{m}$. Le film formé est homogène, ce qui confirme que l'électrode est bien protégé, même dans le cas d'une surtension anodique.

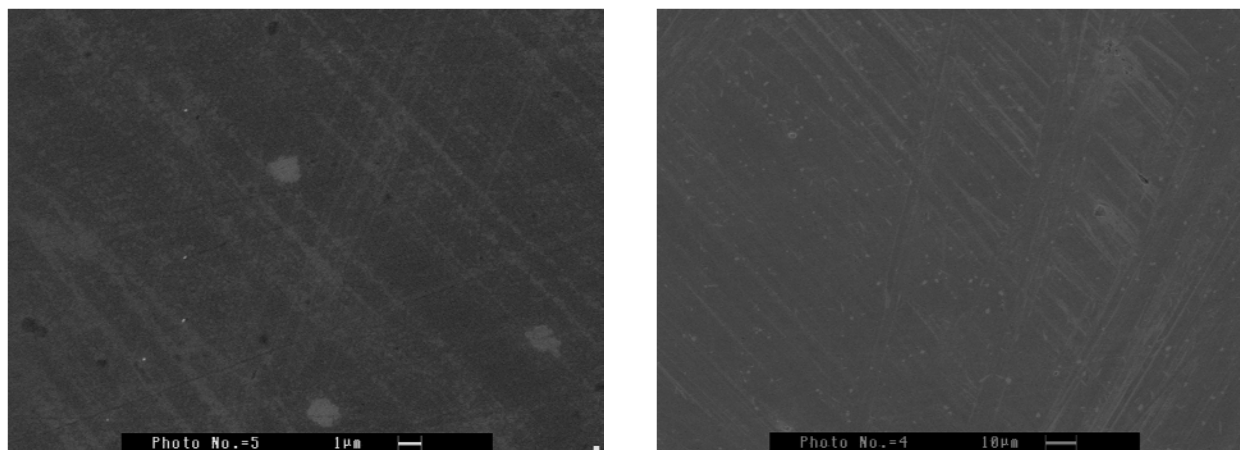


Figure V-21 : Observations MEB d'une électrode de cuivre polarisée 3 heures à $E = 0,15$ V/ECS dans NaCl 3% aéré en présence de $8,9 \text{ mmol.L}^{-1}$ BAMTB à deux échelles différentes, $\Omega = 1000 \text{ tpm}$

L'analyse EDS a mis en évidence la présence de soufre à la surface ne pouvant provenir que de l'inhibiteur de corrosion (figure V-22). Cette observation corrobore l'hypothèse de la formation d'un film ou d'une couche protectrice sur l'électrode de cuivre.

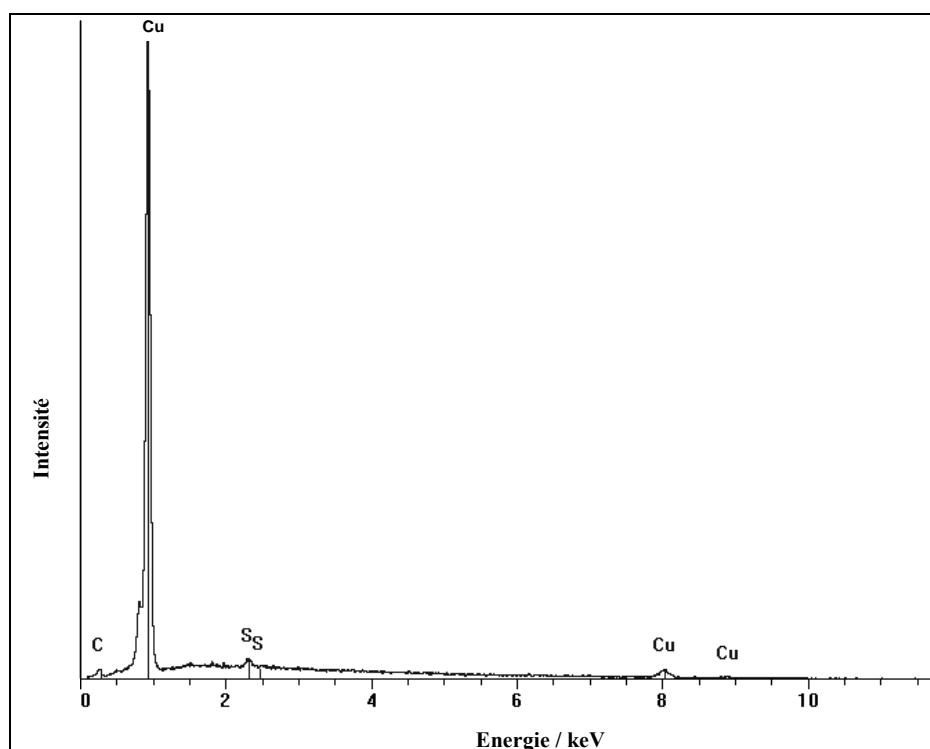


Figure V-22 : Spectre EDS du cuivre après polarisation 3 heures à $E = 0,15$ V/ECS dans une solution aérée de NaCl 3% en présence de $8,9 \text{ mmol.L}^{-1}$ de BAMTB, $\Omega = 1000 \text{ tpm}$

Des analyses par XPS ont également été menées et sont présentées sur les figures 3-E et 4-E, annexe E). La liaison S-Cu est mise en évidence en XPS par deux signaux à 162,2 et 163,5 eV.

8-2 Polarisation anodique à 0,3 V/ECS

La figure V-23 montre la variation de la densité de courant en fonction du temps pour une polarisation anodique à $E = 0,3$ V/ECS pendant 2 heures dans une solution de NaCl 3% aérée en présence de 8,9 mmol.L⁻¹ de BAMTB.

La densité du courant de corrosion diminue brusquement dès l'immersion et se stabilise tout au long de la polarisation. Elle passe de 20 mA.cm⁻² en absence d'inhibiteur à 18,8 nA.cm⁻² en présence de celui-ci. Cette faible valeur est due au blocage de la réaction d'oxydation de métal par formation d'un film protecteur à la surface du cuivre. On peut donc en déduire que l'inhibiteur en solution est efficace même lors d'une dissolution active du matériau. Une hypothèse serait que les ions cuivre générés lors de la dissolution du matériau massif participent à la construction du film protecteur. La stabilisation du courant montre que l'inhibiteur est bien attaché à la surface.

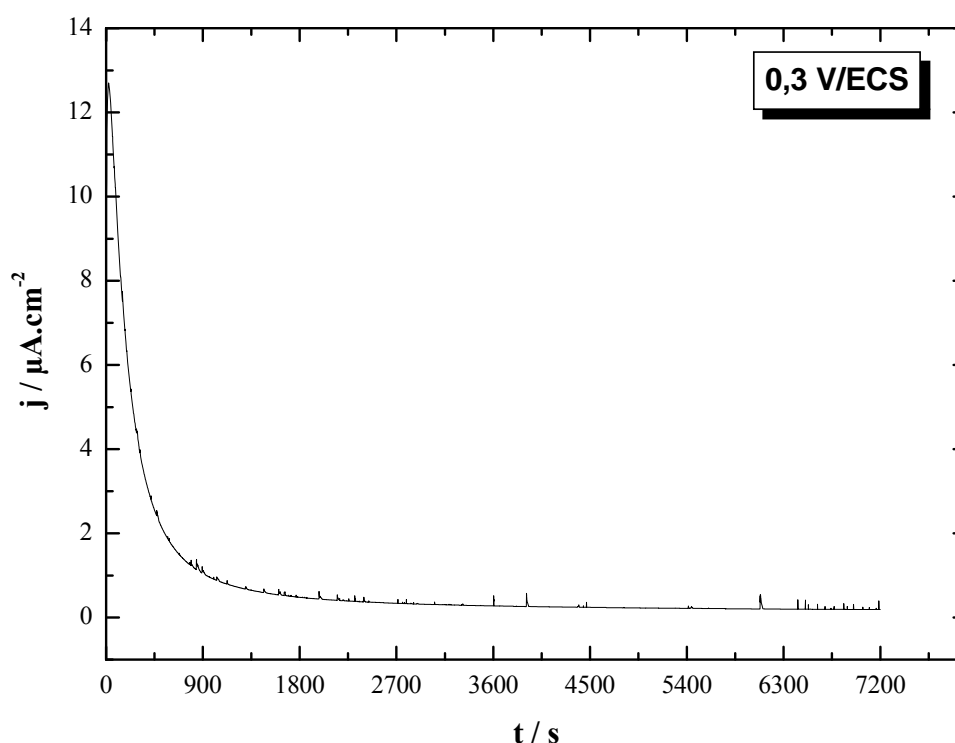


Figure V-23 : Courbe chronoampérométrique du cuivre polarisé 2 heures à $E = 0,3$ V/ECS dans une solution aérée de NaCl 3% en présence de 8,9 mmol.L⁻¹ de BAMTB, $\Omega = 1000$ tpm

L'observation en microscopie optique de l'électrode montre que le cuivre conserve son aspect initial et est exempt de produits de corrosion (figure V-24).



Figure V-24 : Microscopie optique d'une électrode de cuivre après polarisation 2 heures à $E = 0,3$ V/ECS dans NaCl 3% aéré en présence de $8,9 \text{ mmol.L}^{-1}$ BAMTB, $\Omega = 1000$ tpm.

La figure V-25 montre les observations au MEB d'une électrode de cuivre en milieu NaCl 3% aéré en présence de $8,9 \text{ mmol.L}^{-1}$ BAMB, polarisée 2 heures à $0,3$ V/ECS. En présence d'inhibiteur, la surface est exempte de produits de corrosion quand on la compare aux résultats obtenus sur un échantillon témoin, c'est-à-dire après polarisation dans une solution ne contenant pas l'inhibiteur.

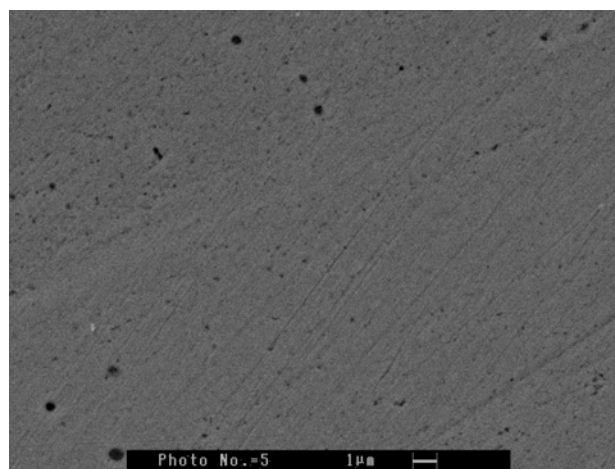
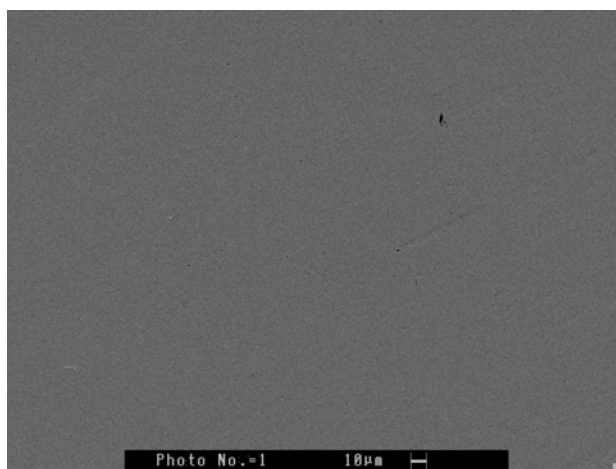


Figure V-25 : Observations au MEB d'une électrode de cuivre après polarisation à $E = 0,3$ V/ECS pendant 2 heures dans NaCl 3% aéré en présence de $8,9 \text{ mmol.L}^{-1}$ de BAMTB à deux grossissements différents, $\Omega = 1000$ tpm

L'apparition des pics du soufre sur le spectre EDS montre là encore la présence d'un film inhibiteur sur la surface (figure V-26).

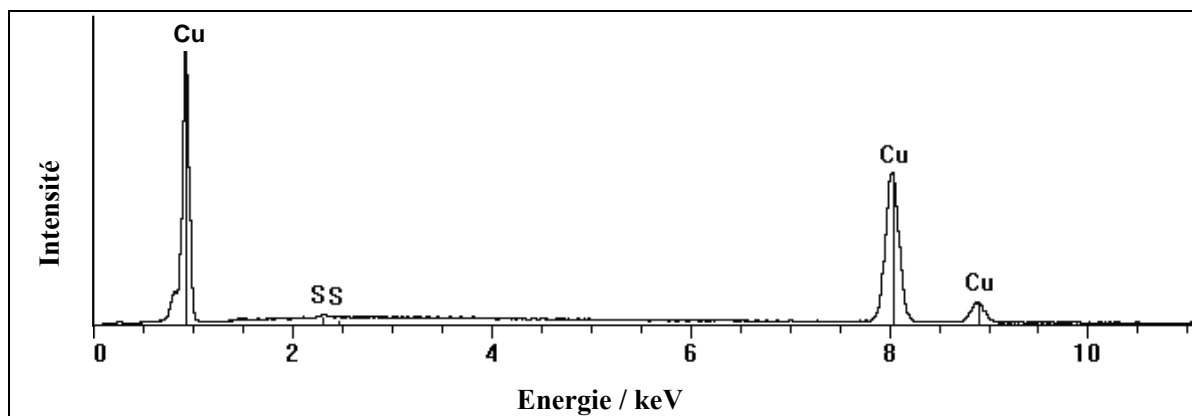


Figure V-26 : Spectre EDS du cuivre après 2 heures de polarisation à $E = 0,3$ V/ECS dans une solution aérée de NaCl 3% en présence de $8,9 \text{ mmol.L}^{-1}$ de BAMTB, $\Omega = 1000$ tpm.

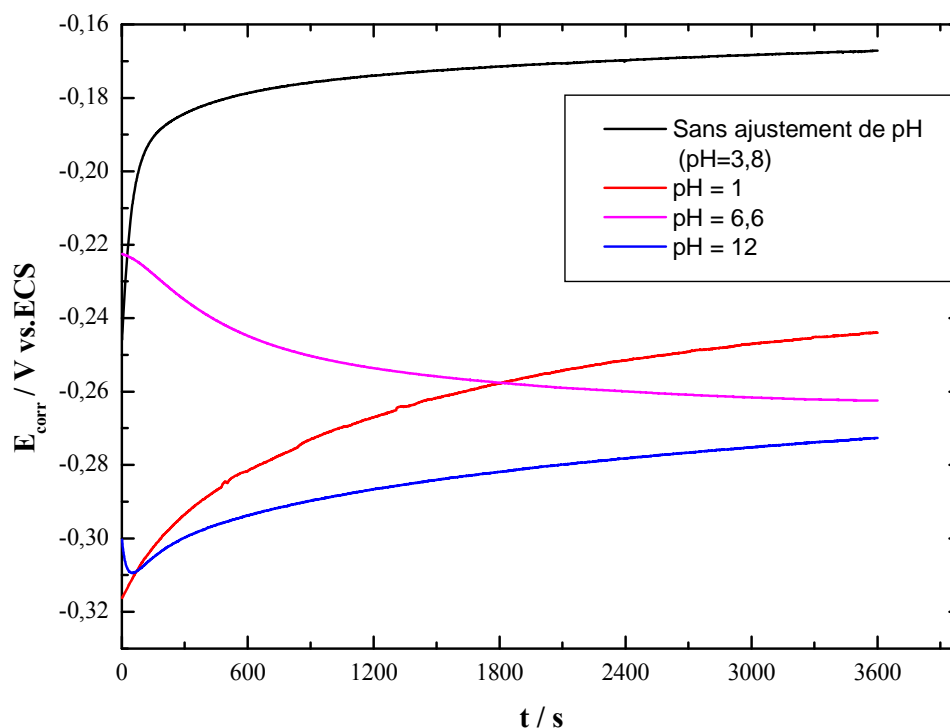
Les polarisations anodiques ne modifient pas l'aspect de l'électrode (on obtient comme dans le cas précédent une surface brillante). Le film semble recouvrir de façon homogène l'ensemble de la surface métallique et empêche toute oxydation ultérieure de se produire. Par ailleurs, le film formé après polarisation 3 heures à $0,15$ V/ECS a un grand pouvoir réflecteur.

9- Effet du pH sur le comportement de corrosion du cuivre et sur l'inhibition

Dans le cas de l'étude de la corrosion du cuivre, il a été montré que le pH est l'un des paramètres essentiels. En effet, en fonction de la valeur du pH, les espèces en présence sont différentes. La propriété de protection du métal par un film dépend beaucoup du pH du milieu corrosif. Dans ce qui suit, l'étude de l'influence du pH est présentée pour des pH de 1, 7 et 12.

9-1 Influence du pH sur l'évolution de potentiel de corrosion

La figure V-27 présente l'évolution du potentiel de corrosion du cuivre en fonction du temps d'immersion, à différents pH. Après 1 heure d'immersion, le potentiel de corrosion atteint des valeurs quasi-stationnaires pour différents pH. L'évolution du potentiel présente un comportement différent à celui du cuivre en milieu NaCl 3% aéré en présence de l'inhibiteur (pH = 3,8). Les potentiels tendent vers des valeurs moins nobles.



Figures V-27 : Variations du potentiel de corrosion en fonction du temps d'immersion de l'électrode de cuivre dans NaCl 3% aéré en présence d'inhibiteur ($8,9 \text{ mmol.L}^{-1}$) à différents pH, $\dot{U} = 1000 \text{ tpm}$

9-2 Influence du pH sur les courbes potentiodynamiques

9-2-1 Influence du pH sur le comportement corrosif du cuivre en milieu NaCl 3% aéré

Les courbes potentiodynamiques d'une électrode de cuivre dans NaCl 3% aéré obtenues à différents pH et tracées après 1 heure d'immersion à une vitesse de rotation de 1000 tpm sont reportées sur la figure V-28. Le balayage en potentiel a été réalisé à partir du domaine cathodique vers le domaine anodique avec une vitesse de balayage de 1 mV/s.

On constate que les densités de courant diminuent en milieu alcalin et augmentent en milieux acide et neutre. Ce résultat est en bon accord avec le diagramme (E/pH) établi par Pourbaix [6] pour la corrosion du cuivre en présence d'ions chlorures. Si l'on se réfère à ce diagramme, le cuivre est oxydé en Cu(II) et Cu(I) aux pH acide et neutre respectivement. Cependant, les oxydes cuivreux ne peuvent apparaître en milieu acide, ce qui explique l'augmentation des densités de courant en milieux acide et neutre. L'observation à l'œil nu de l'électrode montre que la surface est fortement attaquée en milieu acide. En revanche, pour un pH 12 une nette diminution de la densité de courant est obtenue. Cette diminution est associée à la formation d'oxydes stables en milieu alcalin (comme le prévoit la thermodynamique *via* le diagramme de Pourbaix), jouant ainsi le rôle de couche protectrice.



La constante d'équilibre pour cet équilibre est :

$$K = \frac{[\text{Cl}^-]^4}{[\text{CuCl}_2^-]^2 [\text{OH}^-]^2} = 10^{20} \quad (V-7)$$

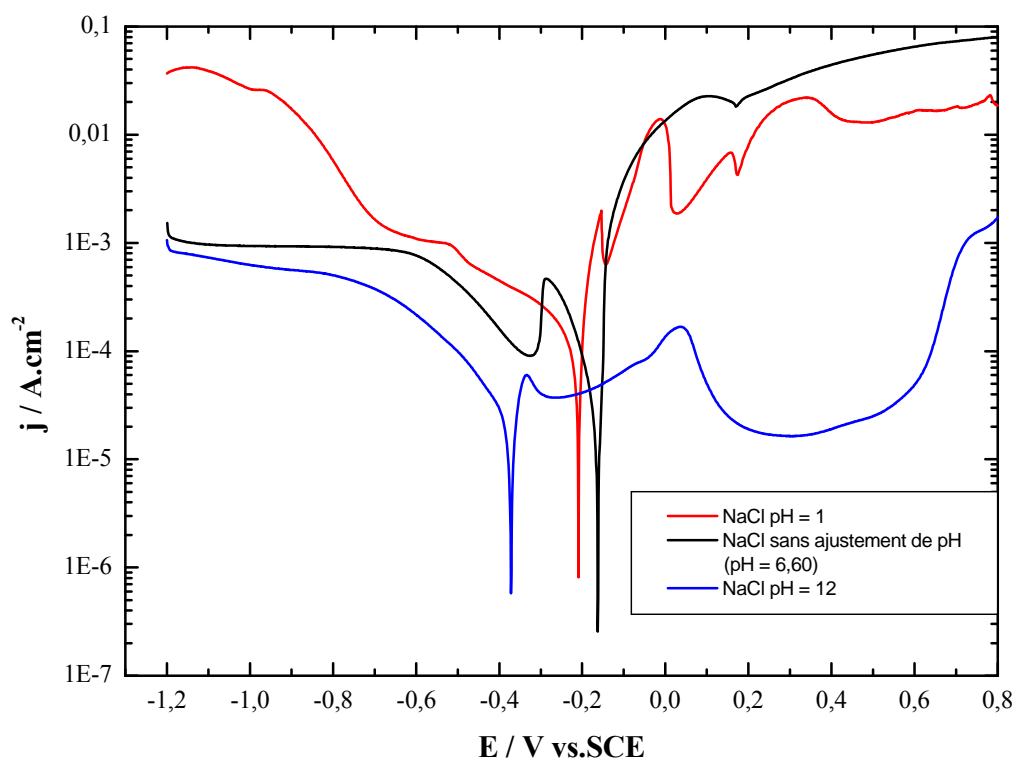


Figure V-28 : Courbes potentiodynamiques de l'électrode de cuivre dans NaCl 3% aéré à différents pH, $v = 1 \text{ mV/s}$, $\Omega = 1000 \text{ tpm}$

9-2-2 Influence du pH sur l'inhibition de corrosion de cuivre en milieu NaCl 3% aéré

Les courbes potentiodynamiques du cuivre dans NaCl 3% en présence de l'inhibiteur à $8,9 \text{ mmol.L}^{-1}$ enregistrées pour différents pH sont présentées sur la figure V-29. Ces courbes montrent clairement que la densité de courant anodique est minimale pour des pH acides de 1 et de 3,82 (correspondant au pH de la solution aérée en présence de l'inhibiteur). L'augmentation du pH a pour conséquence une augmentation rapide de la densité de courant anodique. Inversement, la densité de courant cathodique est minimale pour un pH de 12. Au vue de ces résultats, on peut conclure que le composé agit comme un inhibiteur mixte aux différents pH. On constate aussi une très bonne efficacité pour des pH acides et une efficacité médiocre pour des pH neutre et basique. Quelque soit le pH, la densité de courant de corrosion est plus faible (d'un facteur 10 environ pour un pH basique et d'un facteur 100 ou plus dans les milieux neutres et acides)

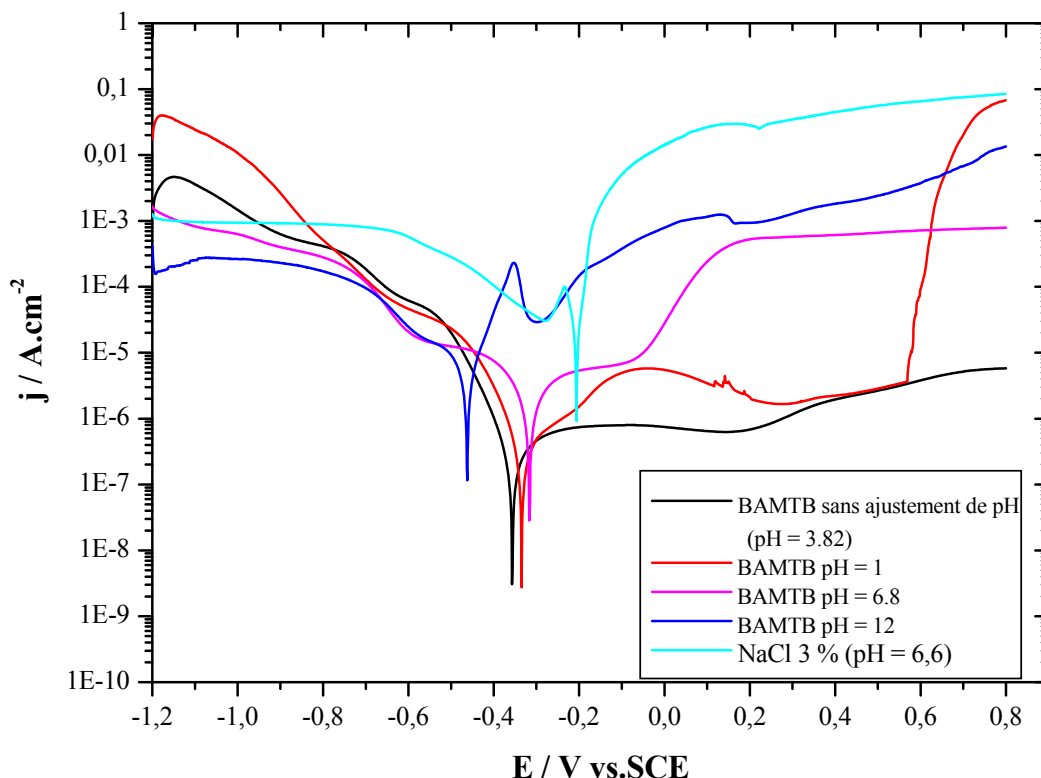


Figure V-29 : Courbes potentiodynamique de l'électrode de cuivre dans NaCl 3% aéré en présence d'inhibiteur ($8,9 \text{ mmol.L}^{-1}$) à différents pH, $v = 1 \text{ mV/s}$, $\Omega = 1000 \text{ tpm}$

À $\text{pH} = 1$, on note une brusque augmentation de la densité de courant à un potentiel de $0,6 \text{ V/ECS}$ ce qui nous a incité à étudier ce phénomène de façon plus approfondie.

9-2-3 Courbe de polarisation anodique à $\text{pH} = 1$

La figure V-30 présente la courbe de polarisation anodique du cuivre dans une solution de NaCl 3% aéré en présence de $8,9 \text{ mmol.L}^{-1}$ de BAMTB à $\text{pH} = 1$. La courbe a été tracée après 1 heure d'immersion au potentiel de circuit ouvert à une vitesse de balayage de 1 mV/s et à une vitesse de rotation de 1000 tpm . La différence avec la courbe de la figure V-29 est que cette courbe a été obtenue à partir d'un potentiel proche du potentiel de corrosion.

L'addition de l'inhibiteur diminue significativement la densité de courant anodique. On note également l'apparition d'un large domaine de passivité. Cette passivité est rompue aux fortes surtensions anodiques ($E = 0,5 \text{ V/ECS}$). Pour des potentiels supérieurs à $0,5 \text{ V/ECS}$, le courant mesuré correspond au courant de dissolution d'une électrode non protégée. Cet effet peut donc être attribué à la destruction ou à la désorption du film formé par le BAMTB sur la surface de cuivre. Cette perte de protection du cuivre semble apparaître à partir de $0,3 \text{ V/ECS}$, potentiel à partir duquel une augmentation constante du courant avec le potentiel est observée. Il semble donc y avoir une compétition cinétique entre la formation

d'un film protecteur qui est favorisé par la présence d'ions cuivre et la dissolution du métal pour les fortes surtensions.

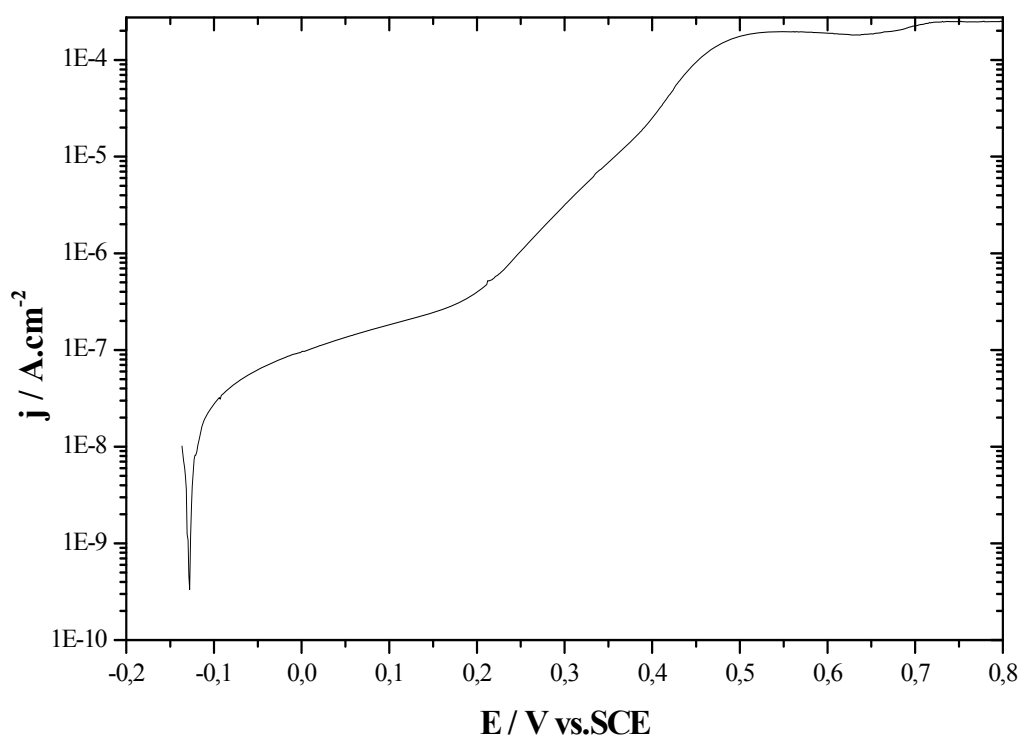


Figure V-30 : Courbe de polarisation anodique de l'électrode de cuivre dans NaCl 3% aéré en présence d'inhibiteur ($8,9 \text{ mmol.L}^{-1}$) à $\text{pH} = 1$, $v = 1 \text{ mV/s}$, $\Omega = 1000 \text{ tpm}$

10- Effet synergique de KI

Il est connu que l'inhibition de la corrosion peut être améliorée par la présence des halogènes dans le milieu corrosif. Ce phénomène appelé effet de synergie a été étudié dans le cas de l'influence des ions iodures, par différents auteurs. Signalons qu'à notre connaissance aucune référence bibliographique n'a été publiée sur le comportement de la corrosion du cuivre en milieu NaCl 3% en présence de KI et sur l'effet synergique de KI sur l'inhibition de corrosion en milieu NaCl 3%.

10-1 Comportement à la corrosion du cuivre en présence de KI

10-1-1 Évolution du potentiel de corrosion en fonction du temps d'immersion

Dès l'immersion de l'électrode de cuivre dans NaCl 3% qui contient 10^{-3} M de KI, le potentiel de corrosion E_{corr} décroît rapidement vers des valeurs moins nobles pour atteindre après 1 heure un état quasi-stationnaire à un potentiel $-0,30 \text{ V/ECS}$ (figure V-31).

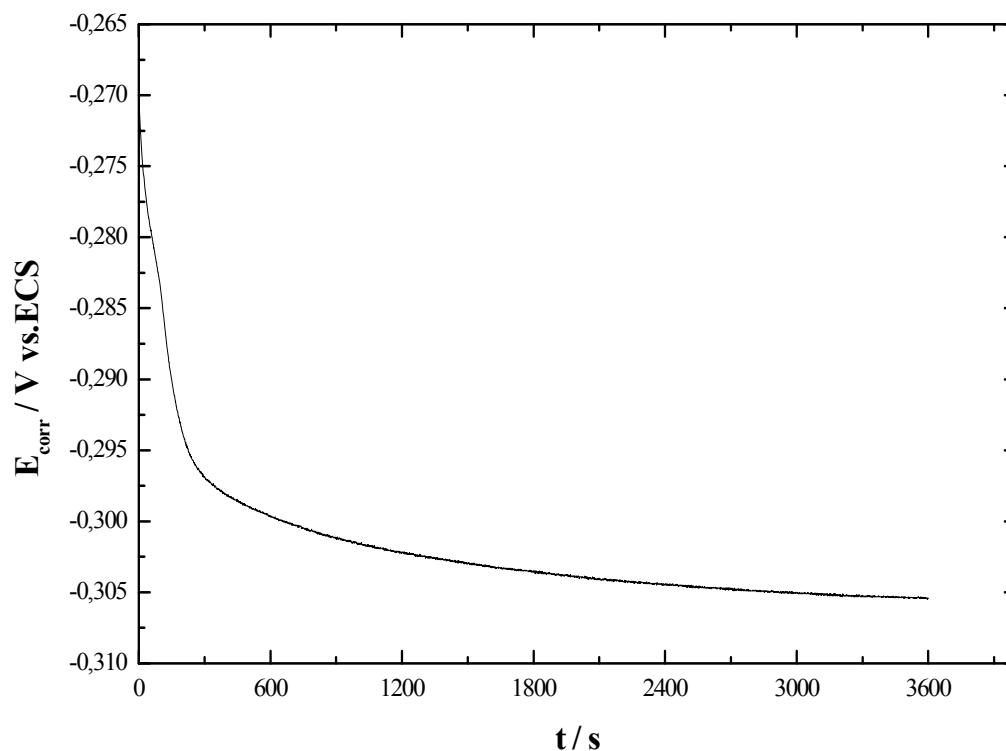


Figure V-31 : Variation du potentiel de corrosion en fonction du temps d'immersion de l'électrode du cuivre dans NaCl 3% en présence de 1 mmol.L^{-1} de KI, $\Omega = 1000 \text{ tpm}$

10-1-2 Courbes de polarisation

Domaine anodique

La figure V-32 montre la courbe de polarisation anodique du cuivre dans NaCl 3% en présence de KI. Cette courbe est obtenue à une vitesse de rotation de 1000 tpm et à une vitesse de balayage égale à 1 mV.s^{-1} . Elle montre une croissance de courant qui correspond à la dissolution du cuivre. L'addition de KI n'a pas d'influence sur le potentiel de corrosion du cuivre et les courants mesurés sont tout à fait comparables à ceux obtenus en absence de KI.

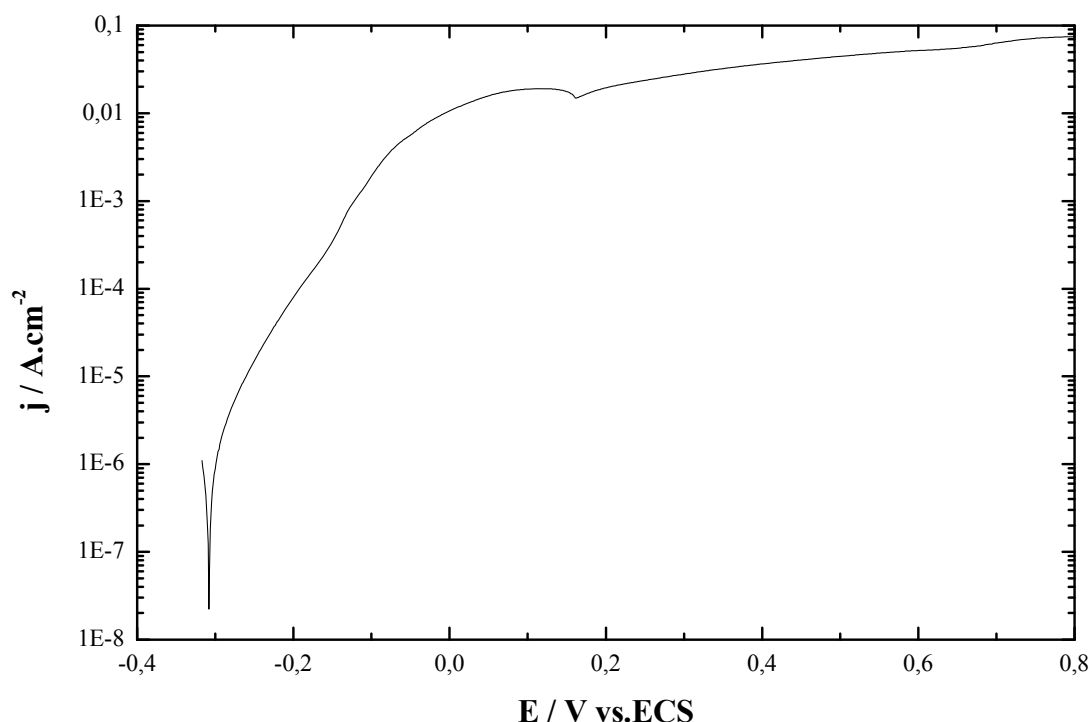


Figure V-32 : Courbe de polarisation anodique d'une électrode de cuivre dans NaCl 3% en présence de 1 mmol.L⁻¹ de KI, $v = 1\text{mV/s}$, $\Omega = 1000\text{ tpm}$

Domaine cathodique

La figure V-33 représente la courbe de polarisation cathodique du cuivre dans NaCl 3% aéré en présence de 1 mmol.L⁻¹ KI, réalisée après un temps d'immersion d'une heure. Cette courbe montre une variation linéaire du courant en fonction du potentiel (échelle semi-logarithmique), traduisant l'existence d'un domaine de cinétique mixte entre le potentiel de corrosion et -0,55 V/ECS. Pour des potentiels plus cathodiques, on observe un plateau de courant dans un domaine de potentiel de -0,6 à -1,1 V/ECS. La densité de courant limite sur le plateau cathodique est environ 10^{-3} A.cm^{-2} ce qui correspond au courant limite de diffusion de l'oxygène.

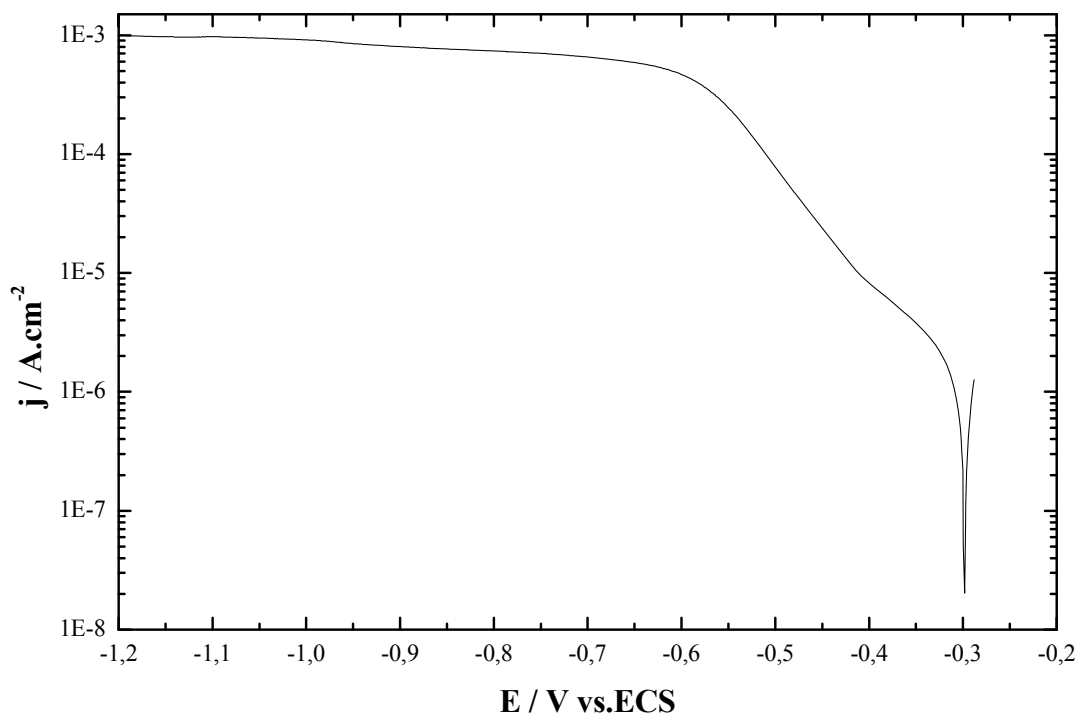


Figure V-33 : Courbe de polarisation cathodique d'une électrode du cuivre dans NaCl 3% en présence de 1 mmol.L^{-1} de KI, $v = 1 \text{ mV/s}$, $\Omega = 1000 \text{ tpm}$

Afin de comprendre le comportement cathodique du cuivre en milieu NaCl 3% aéré en présence de différentes concentrations de KI, nous avons immergé l'électrode de cuivre 15 heures. Les figures V-34 et V-35 représentent les évolutions du potentiel de corrosion en fonction du temps d'immersion et les courbes de polarisation cathodique du cuivre réalisées à une vitesse de rotation de 1000 tpm.

10-1-3 Évolution du potentiel de corrosion

Les courbes $E_{\text{corr}} = f(t)$ obtenues après 15 heures d'immersion de l'électrode de cuivre dans NaCl 3% et pour différentes concentrations de KI (figure V-34) ont toutes sensiblement la même allure. Elles présentent une brusque chute de potentiel suivie d'une croissance beaucoup plus lente durant les 15 heures que dure l'expérience.

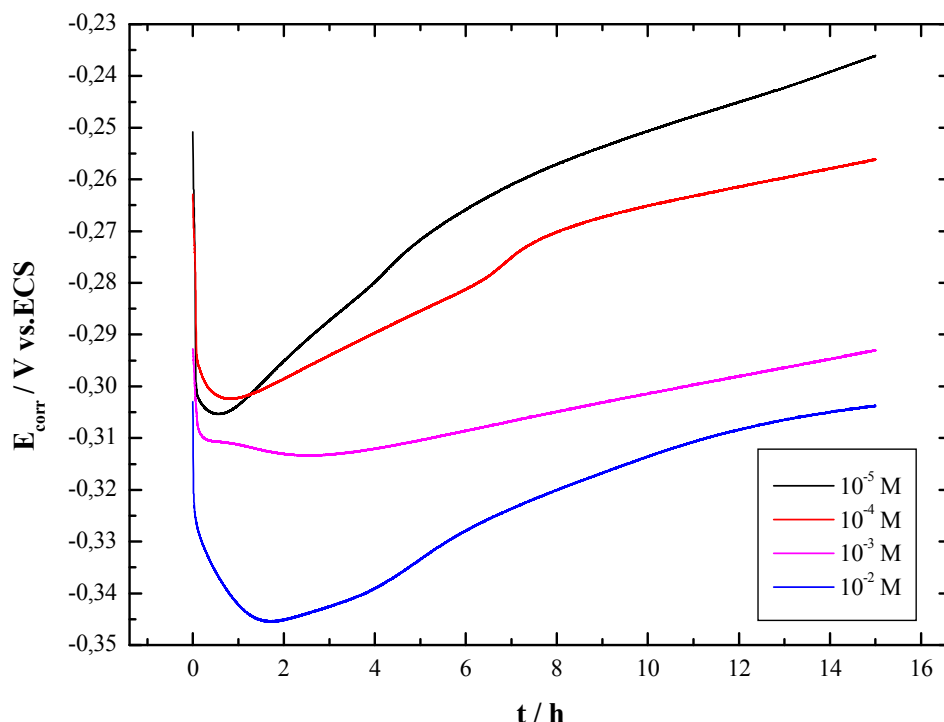


Figure V-34: Variations du potentiel de corrosion en fonction du temps d'immersion de l'électrode de cuivre dans NaCl 3% pour différentes concentrations de KI, $\Omega = 1000$ tpm

10-1-4 Courbes chronocoulométriques

L'étude de la corrosion de cuivre en présence d'une faible quantité d'iodure de potassium a montré un comportement différent, par comparaison avec le milieu NaCl seul. À la différence de ce qui se passe lors d'une immersion dans NaCl 3%, on n'observe pas l'apparition d'un pic de réduction de l'oxyde vers -0,93 V/ECS sur le cuivre au contact du milieu NaCl 3% + KI à différentes concentrations (figure V-35). L'iodure de potassium inhibe donc complètement la formation de couches d'oxydes de cuivre (Cu_2O) partiellement protectrice de la surface de l'électrode et le cuivre se trouve totalement exposé au milieu agressif. Ce résultat s'interprète par un changement du mécanisme réactionnel de l'oxydation du cuivre en milieu NaCl 3% aéré.

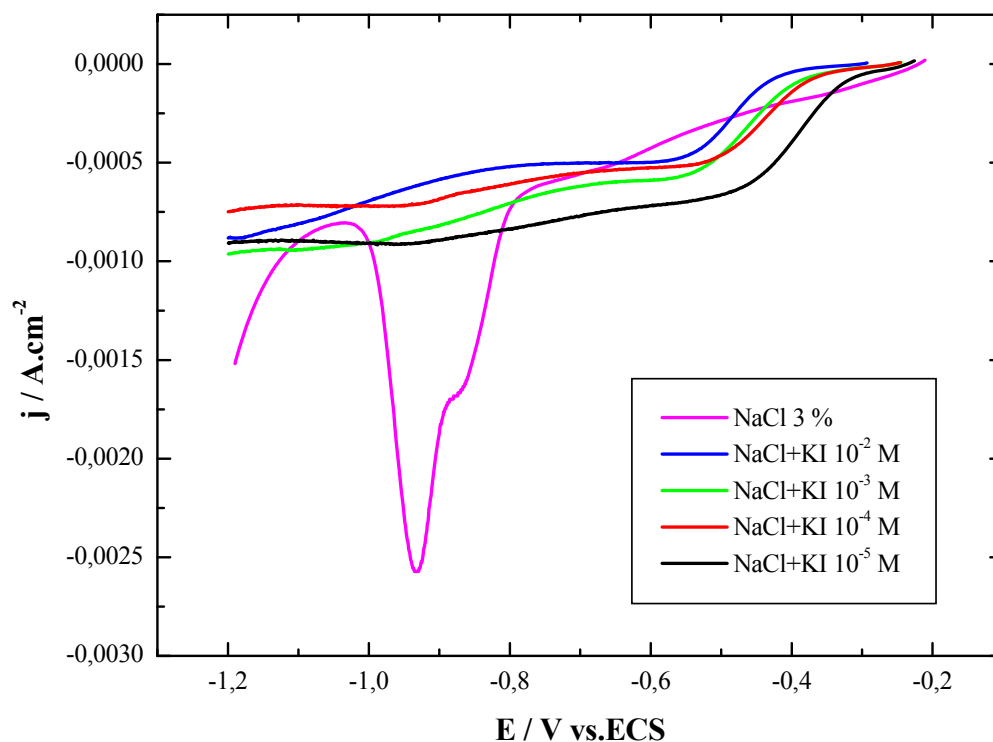


Figure V-35 : Courbes de polarisation cathodique d'une électrode de cuivre dans NaCl 3% en absence et en présence de différentes concentrations de KI, $\Omega = 1000$ tpm

L'observation de l'électrode au microscope optique montre clairement une attaque de la surface avec la formation d'une couche noire de produits de corrosion. En présence de KI, le cuivre n'est plus à l'état passif.



Figure V-36 : Image de microscopie optique de l'électrode du cuivre après 15 heures d'immersion dans NaCl 3% aéré en présence de 1 mmol.L^{-1} de KI, $\Omega = 1000$ tpm.

Après 65 heures d'immersion dans les mêmes conditions (figure V-37), l'examen de la surface a montré l'existence d'une couche noire de nature poreuse et non adhérente. Au dessus de cette couche, une couche blanche cristallisée s'est déposée. Le film n'est pas

résistant à la corrosion (il ne se comporte pas comme une couche barrière) et s'est en grande partie décroché lors de la rotation de l'électrode à une vitesse de 1000 tpm. Les produits de corrosion dessinent des spirales liées à la rotation de l'électrode (figure (V-37)).

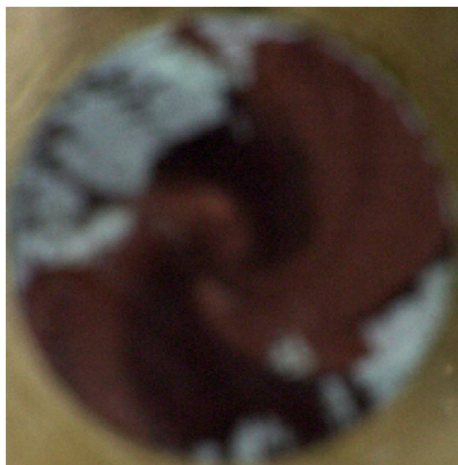


Figure V-37 : Image de microscope optique de l'électrode de cuivre après 65 heures d'immersion dans NaCl 3% aéré en présence de 1 mmol.L^{-1} de KI, $\Omega = 1000 \text{ tpm}$.

Microscopie électronique à balayage et analyse EDS après 15 h

Nous remarquons sur l'image de la surface du cuivre après 15 heures d'immersion dans NaCl 3% en présence de KI 1 mmol.L^{-1} (Figure V-38) que celle-ci est attaquée, ce qui montre clairement que le cuivre a subi une corrosion uniforme en présence de KI. La morphologie de l'attaque observée au MEB met en évidence des formes triangulaires et pyramidales.

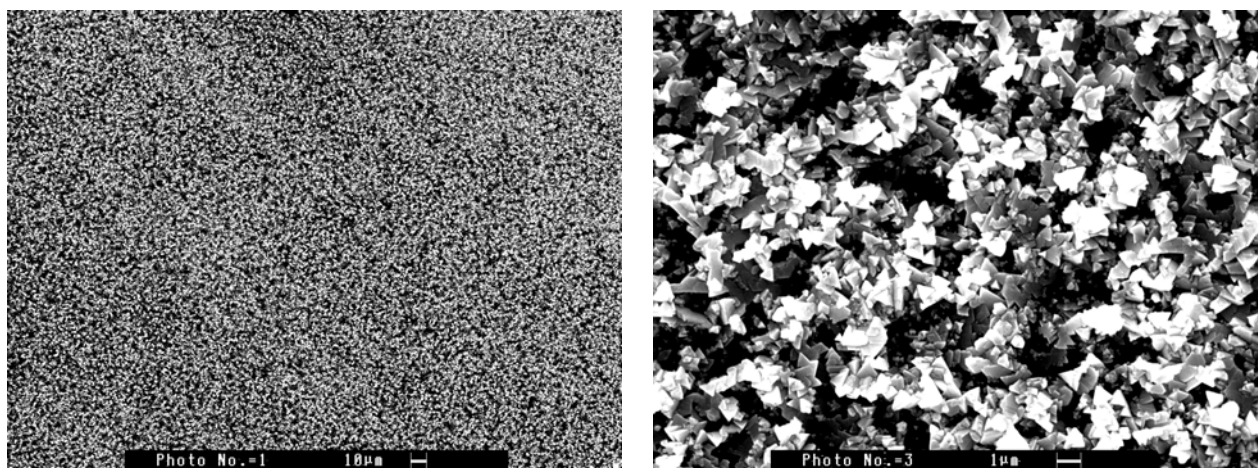


Figure V-38 : Observations en MEB d'une électrode de cuivre après 15 heures d'immersion dans NaCl 3% aéré en présence de 1 mmol.L^{-1} de KI à deux échelles différentes, $\Omega = 1000 \text{ tpm}$

L'analyse EDS révèle la présence d'une grande quantité d'iode et de l'oxygène (figure V-39). La présence de l'iode confirme l'adsorption de KI sur la surface de l'électrode.

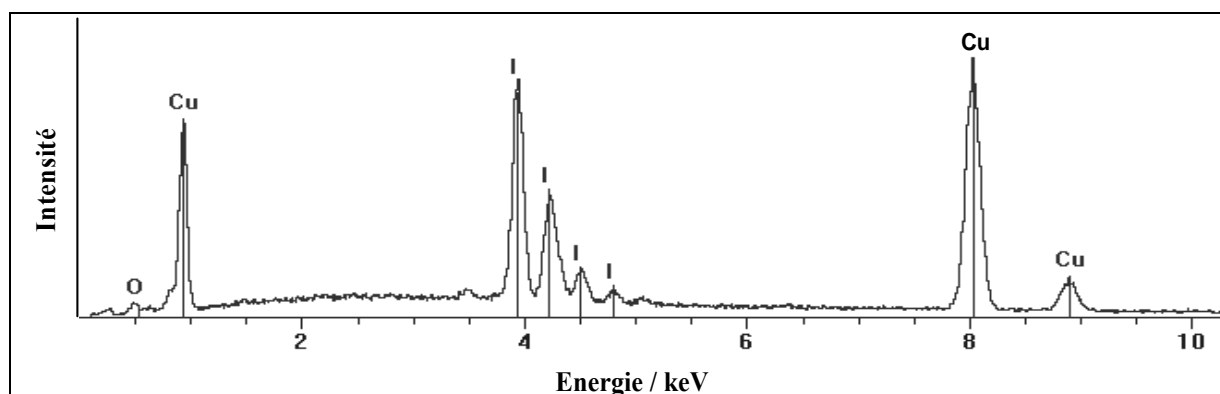


Figure V-39 : Spectre EDS d'une électrode de cuivre après 15 heures dans NaCl 3% aéré en présence de 1 mmol.L^{-1} de KI, $\Omega = 1000 \text{ tpm}$

Spectroscopie Raman

La figure V-40 illustre le résultat d'analyse par Raman de la surface de l'électrode de cuivre après 15 heures d'immersion dans une solution NaCl 3% aéré en présence de 1 mmol.L^{-1} de KI.

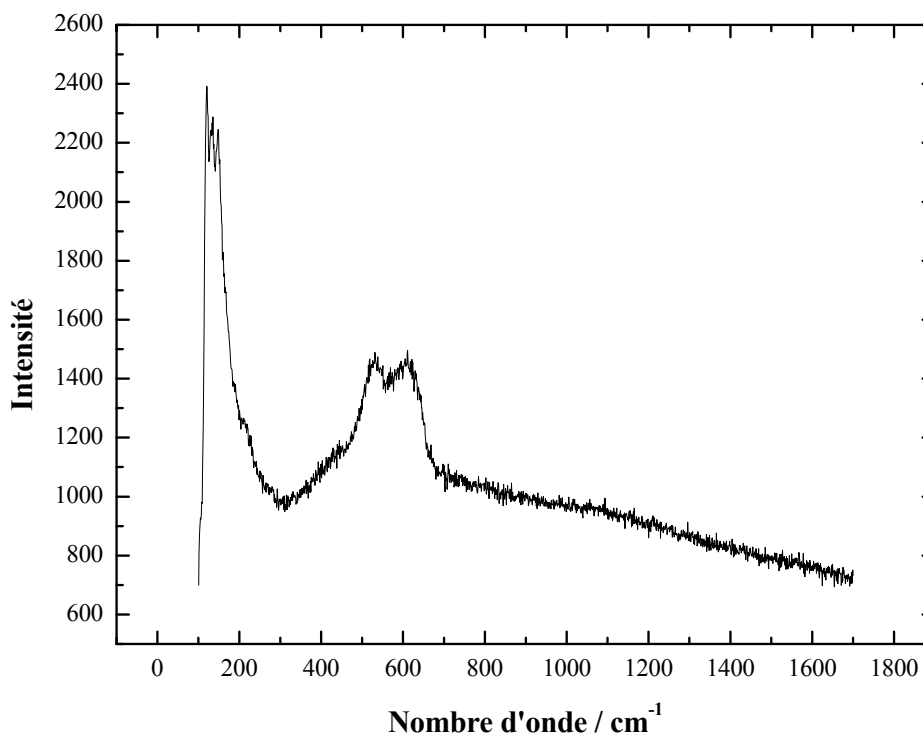


Figure V-40 : Spectre Raman d'une électrode de cuivre après 15 heures d'immersion dans NaCl 3% aéré en présence de 1 mmol.L^{-1} de KI, $\Omega = 1000 \text{ tpm}$

Outre les deux bandes caractéristiques de l'oxyde de cuivre Cu_2O (probablement l'oxyde de cuivre natif) centrées à 532 et 611 cm^{-1} , une autre bande très intense apparaît à 131 cm^{-1} est attribuée au CuI . Cela qui confirme la participation de CuI au mécanisme de corrosion de cuivre en milieu NaCl 3% aéré selon les réactions suivantes [304] :



La forte capacité des ions I^- à s'adsorber sur la surface de cuivre favorise la formation de CuI . Ces résultats ont été confirmés par XPS. L'apparition d'un signal $\text{I}3\text{d}5$ à 619,5 eV (figure 5-E, annexe E) montre que les ions iodure participent à la formation des produits de corrosion. Ces analyses montrent aussi que le KI modifie significativement le mécanisme de corrosion du cuivre en milieu chlorure, et ce même en faible quantité.

10-1-5 Influence de la vitesse de rotation sur la réduction de l'oxygène

La figure V-41 présente la valeur absolue de la densité de courant limite de diffusion en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode. Les courbes ont été obtenues à des vitesses de rotation variant de 200 à 3600 tpm et pour cinq valeurs de potentiels -0,6, -0,7, -0,8, -0,9, -1 et -1,1 V/ECS.

La représentation graphique de $-j_L = f(\Omega^{1/2})$ est une droite qui ne passe pas par l'origine car il existe un courant non diffusionnel superposé au courant. La faible valeur de b indique que le transport de l'oxygène est le facteur limitant de la réaction pour toutes les vitesses de rotation puisque la loi de Levich est suivie.

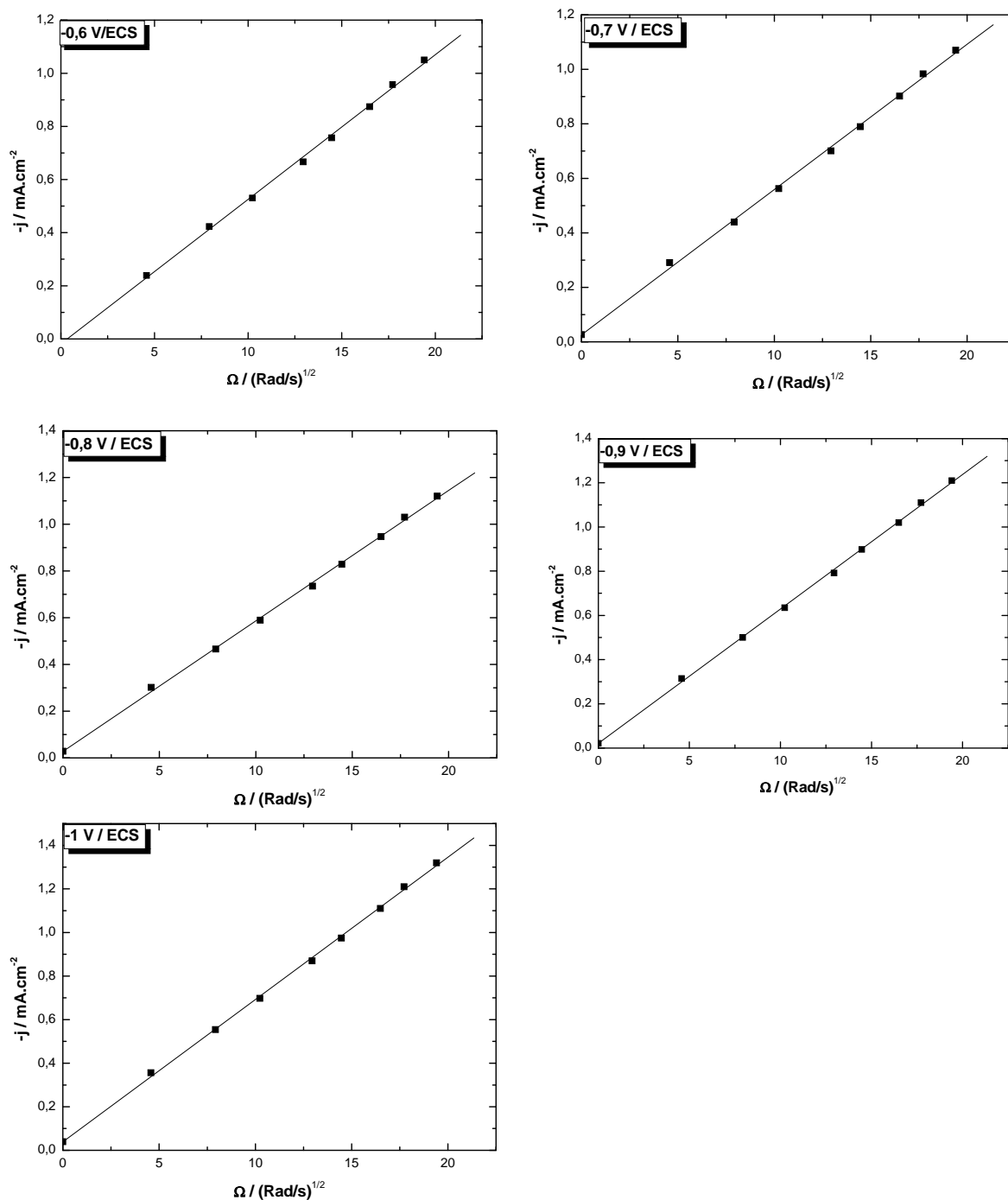


Figure V-41 : Variation du courant limite de diffusion cathodique en fonction de la racine carrée de la vitesse de rotation de l'électrode du cuivre immergé dans NaCl 3% + KI 10^{-3} M aéré à différents potentiels : -0,6 V/ECS, -0,7 V/ECS, -0,8 V/ECS, -0,9 V/ECS et -1 V/ECS.

10-1-6 Spectroscopies d'impédance électrochimique à circuit ouvert

Les mesures d'impédance électrochimiques ont été effectuées en variant le temps d'immersion dans un milieu NaCl 3% aéré en présence de KI (1 mmol.L^{-1}). L'amplitude de la tension sinusoïdale appliquée au potentiel de corrosion est de 10 mV crête à crête, à des fréquences comprises entre 100 kHz et 10^{-2} mHz.

Les résultats obtenus après une heure d'immersion, donnés dans les représentations de Nyquist et de Bode, sont représentés sur la figure V-42. Ces digrammes sont caractérisés par deux boucles capacitives, une boucle HF peut être attribuée au transfert de charge et une boucle BF à la diffusion. Dans ce cas, il semble donc que c'est la branche cathodique qui domine la réponse électrochimique. La résistance de polarisation passe de $2 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ à environ $65 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ en absence et en présence de $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de KI respectivement. Cette augmentation est due à la protection partielle de la surface de cuivre.

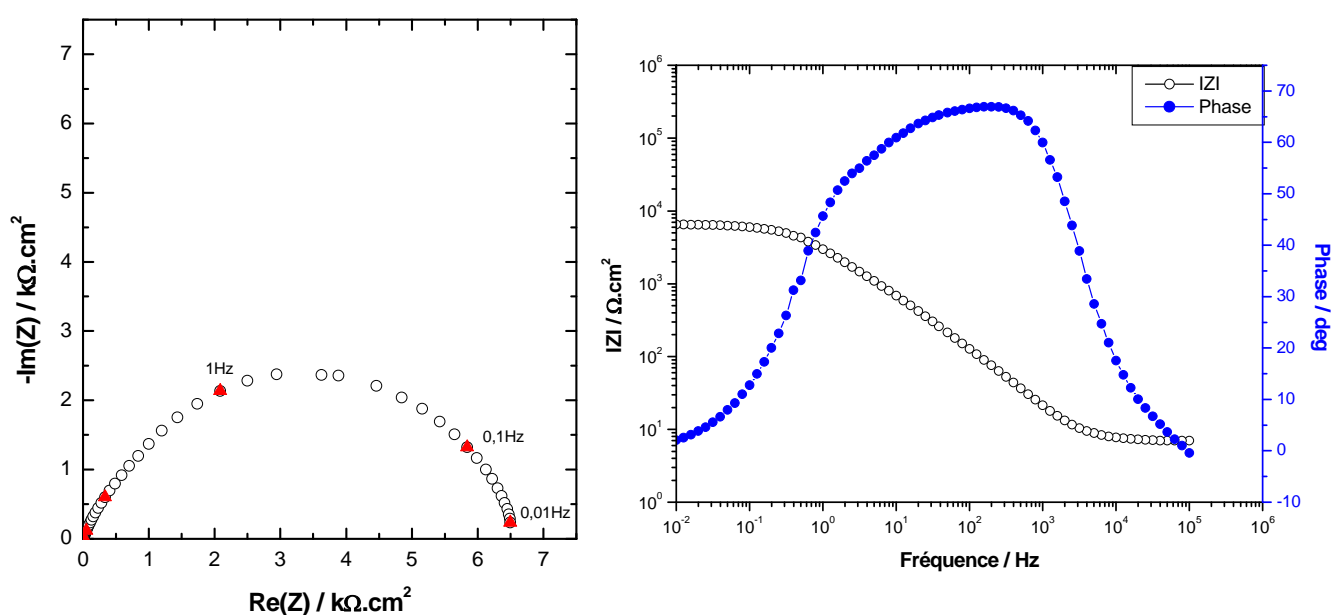


Figure V-42 : Diagrammes d'impédance électrochimique d'une électrode de cuivre après 1 h d'immersion dans NaCl 3% aéré en présence de $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de KI, $\Omega = 1000 \text{ tpm}$

Effet du temps d'immersion sur les diagrammes d'impédance électrochimique

Les diagrammes d'impédance électrochimique ont été réalisés dans NaCl 3% aéré en présence de $1 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ de KI et sont reportés sur la figure V-43.

Ces diagrammes montrent un comportement capacitif dans tout le domaine des fréquences examinées et présentent deux boucles capacitives. L'augmentation du temps d'immersion se traduit par une diminution de la résistance de polarisation. Ce résultat indique que le KI est très peu adsorbé à la surface du cuivre et n'apportent pas de protection significative du cuivre avec le temps. Le KI est un dépassivant de la surface métallique, donc un accélérateur de la corrosion. Ce résultat est en bon accord avec ceux obtenus par chronoampérométrie.

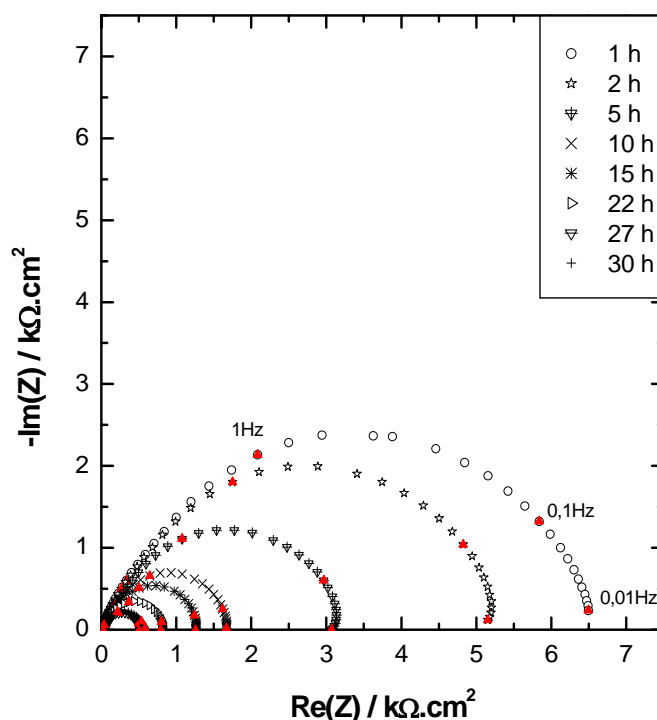


Figure V-43 : Diagrammes d'impédance électrochimique d'une électrode de cuivre à différents temps d'immersion dans NaCl 3% aéré en présence de 1 mmol.L^{-1} de KI, $\Omega = 1000$ tpm

10-1-7 Effet de la vitesse de rotation

Pour examiner plus précisément la cinétique de KI nous avons étudié l'effet de la vitesse de rotation sur la cinétique de la réaction par impédance électrochimique.

La figure V-44 représente les diagrammes d'impédance électrochimique en représentation de Nyquist enregistrés en milieu NaCl 3% en présence de 1 mmol.L^{-1} KI, après 1 h d'immersion au potentiel de circuit ouvert et à trois vitesses de rotation 1000, 2000 et 3000 tpm. Il est à noter que les diagrammes d'impédance ont été obtenus indépendamment les uns des autres, l'électrode étant pour chaque expérience polie et immergée pendant 1 h dans l'électrolyte avec une vitesse de rotation de l'électrode imposée. Pour les trois vitesses étudiées, les diagrammes d'impédance électrochimique présentent deux boucles capacitives. La boucle à hautes fréquences est attribuée au transfert de charges et la boucle à basses fréquences au processus de diffusion. L'effet de la vitesse de rotation se traduit par une diminution de la taille des deux boucles quand la vitesse de rotation passe de 1000 à 3000 tpm. Par ailleurs, la partie HF n'est pas affectée par le changement de la vitesse de rotation. Le changement est observé aux BF. En effet, cette diminution est liée à une augmentation du transport par diffusion de l'oxygène sous l'effet de la rotation de l'électrode.

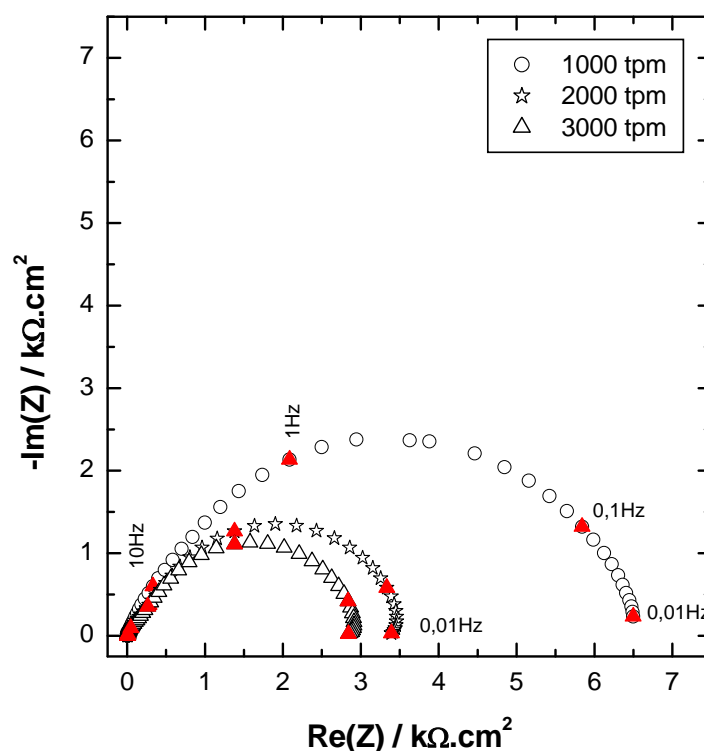


Figure V-44 : Diagrammes d'impédance électrochimique d'une électrode de cuivre après 1 h d'immersion dans NaCl 3% aéré en présence de 1 mmol.L^{-1} de KI, $\Omega = 1000 \text{ tpm}$

10-1-8 Effet des surtensions cathodique et anodique sur les impédances électrochimique

Afin de séparer les différentes contributions possibles au potentiel de corrosion, des spectres d'impédance électrochimique ont été tracés à des surtensions cathodique et anodique. Les diagrammes d'impédance enregistrés aux potentiels cathodiques et anodiques sont représentés sur les figures (V-45) et (V-46).

Dans le domaine cathodique, l'étude est réalisée à des potentiels : $-0,03$, $-0,06$ et $-0,1 \text{ V/E}_{\text{corr}}$. Dans le domaine anodique, des surtensions à $E = +0,03$, $+0,06$ et $0,1 \text{ V/E}_{\text{corr}}$ sont appliquées. Les spectres d'impédance ont été obtenus indépendamment, l'électrode étant pour chaque expérience polie, immergée pendant 1 heure dans la solution NaCl 3% en présence de KI 1 mmol.L^{-1} .

Dans le domaine cathodique et à un potentiel $-0,03 \text{ V/E}_{\text{corr}}$, le diagramme se caractérise par deux boucles capacitives. À des potentiels $-0,06$ et $-0,1 \text{ V/E}_{\text{corr}}$ les diagrammes se caractérisent par une seule boucle capacitive bien définie attribuée au transfert de charge. Du fait des difficultés liées à l'obtention d'un état quasi-stationnaire bien défini, les dispersions sont observées dans le domaine basses fréquences.

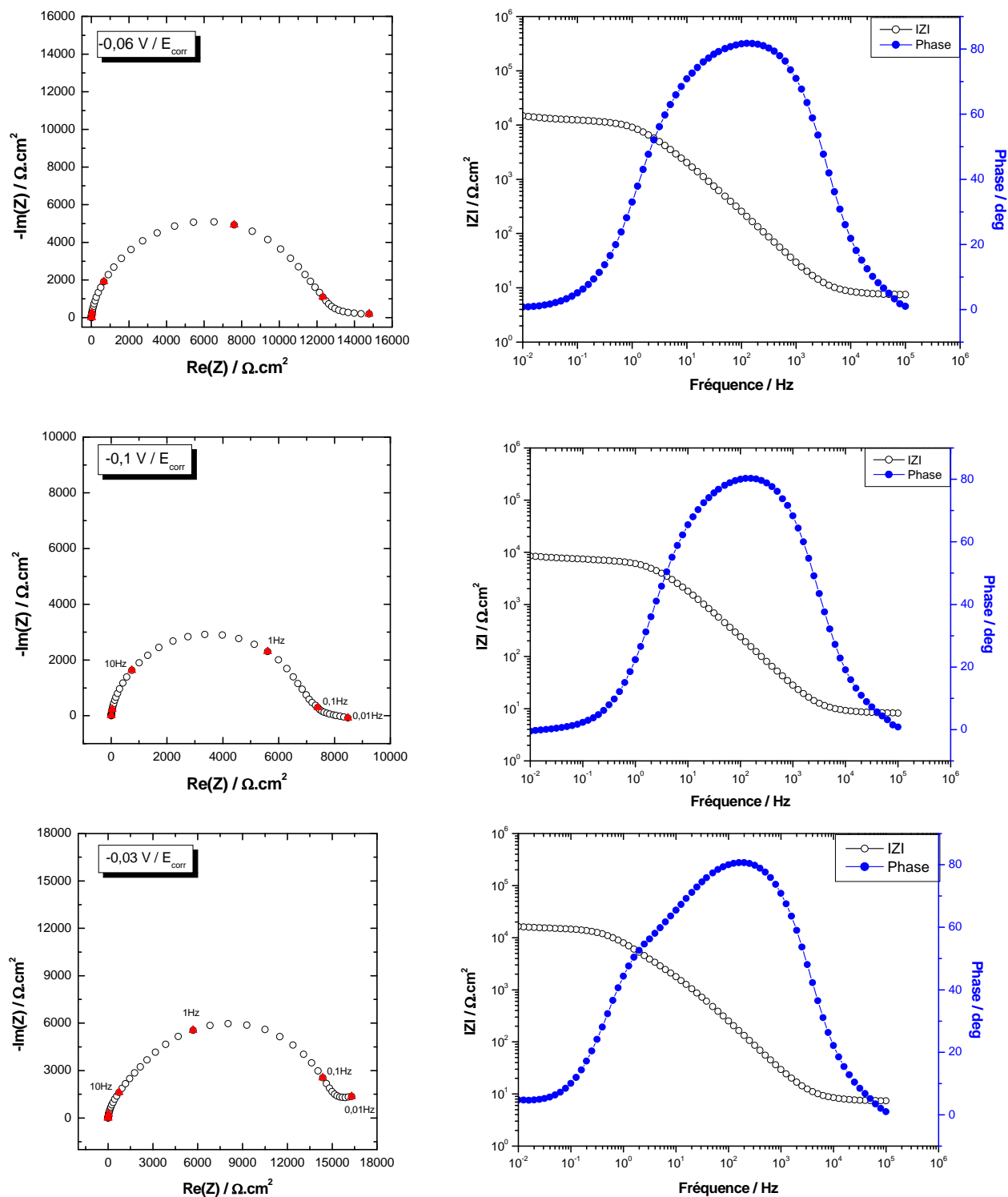


Figure V-45 : Diagrammes d'impédance de Nyquist de cuivre en milieu NaCl 3% en présence de 1 mmol.L⁻¹ de KI pour différentes surtensions cathodiques, $\Omega = 1000$ tpm

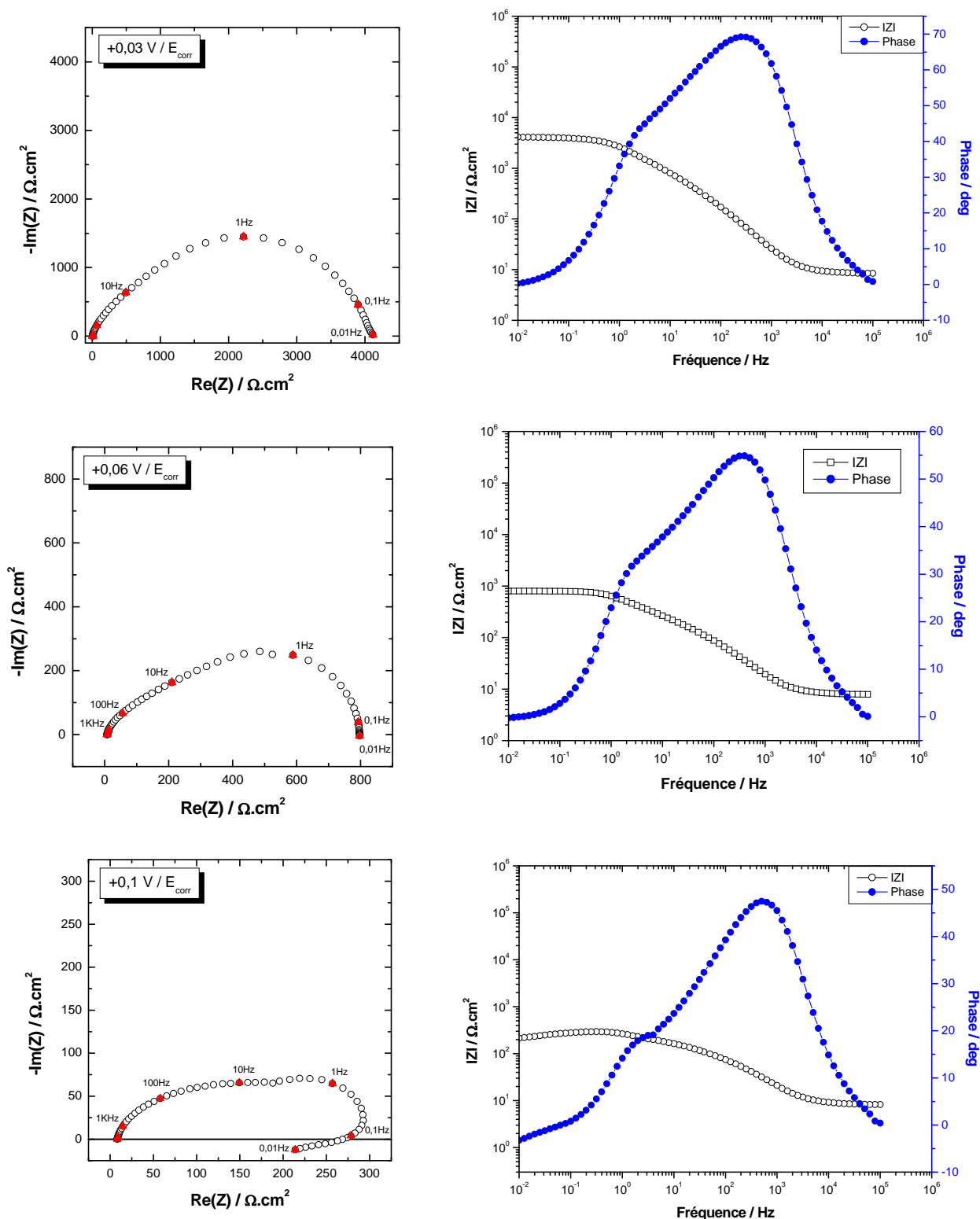


Figure V-46 : Diagrammes d'impédance de Nyquist de cuivre en milieu NaCl 3% en présence de KI (1 mmol.L⁻¹) pour différentes surtensions anodiques, $\Omega = 1000$ tpm

Dans le domaine anodique et à des potentiels +0,03 et +0,06 V/E_{corr}, les courbes d'impédance électrochimique se caractérisent par deux boucles capacitive bien définies. Une boucle de diffusion et une autre de transfert de charge. À un potentiel +0,1 V/E_{corr}, le

diagramme d'impédance présente deux boucles capacitives et une boucle inductive. Ce résultat suggère que le processus anodique est sous contrôle de diffusion, c'est-à-dire contrôlé par la diffusion des espèces générées lors de la dissolution du cuivre [61].

10-1-9 Courbes chronoampérométriques

Les courbes chronoampérométriques ont été tracées pour une concentration de 1 mmol.L⁻¹ en KI en imposant des potentiels 0,15 et 0,3 V/ECS de façon à mener l'essai dans la partie linéaire et dans la zone du plateau anodique.

Polarisation anodique à $E = 0,15$ V/ECS

La figure V-47 illustre la variation de la densité de courant en fonction du temps à $E = 0,15$ V/ECS.

L'analyse de la courbe montre que la densité de courant de corrosion croît très rapidement en fonction du temps et se stabilise après environ une demi-heure. Cette augmentation est due à la dissolution du cuivre. La stabilisation de la densité de courant révèle la formation d'une couche partiellement protectrice à la surface. A cette valeur de potentiel, la densité de courant atteint $1,83 \cdot 10^{-4}$ A.cm⁻¹.

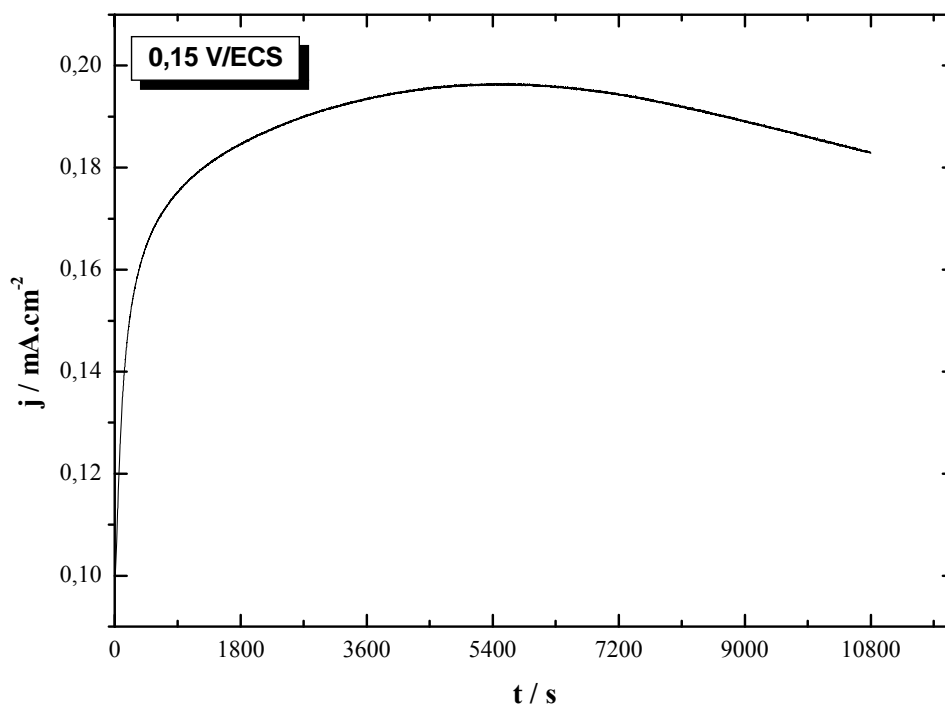


Figure V-47 : Courbe chronoampérométrique du cuivre polarisé 3 h à $E = 0,15$ V/ECS dans NaCl 3% aéré en présence de 1 mmol.L^{-1} de KI, $\Omega = 1000$ tpm

Après la fin de l'expérience, nous avons observé par microscope optique et par MEB l'électrode.

L'observation au microscope optique montre que la surface était totalement recouverte par une couche blanche de produits de corrosion (figure V-48). Cette couche n'est pas adhérente et se décolle lors du séchage de l'électrode avec un jet d'azote. Après le tracé de la courbe de polarisation cathodique, nous observons un décollement du film.



Figure V-48 : Image de microscopie optique de l'électrode du cuivre après polarisation 3 heures de polarisation à $E = 0,15$ V/ECS dans NaCl 3% aéré en présence de 1 mmol.L^{-1} de KI, $\Omega = 1000$ tpm.

La figure V-49 montre la microstructure de l'électrode de cuivre après polarisation 3 h à 0,15 V/ECS. La surface subit une corrosion uniforme.

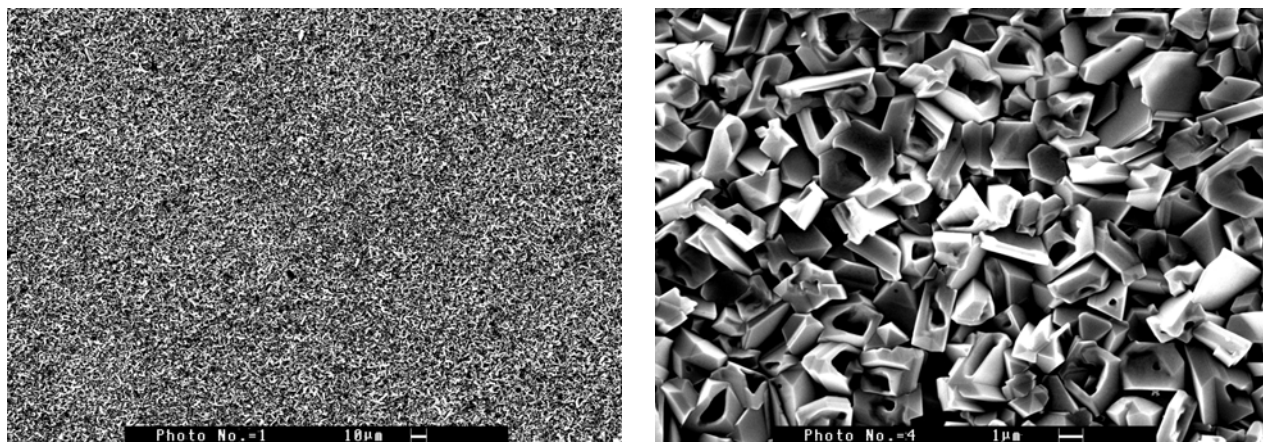


Figure V-49 : Photos MEB de l'électrode de cuivre après polarisation 3 h à $E = 0,15$ V/ECS dans NaCl 3% aéré en présence de 1 mmol.L^{-1} de KI, à deux agrandissements différents : $1 \mu\text{m}$ et $10 \mu\text{m}$.

L'analyse EDS met en évidence la présence de l'iode et de l'oxygène en faible intensité (figure V-50).

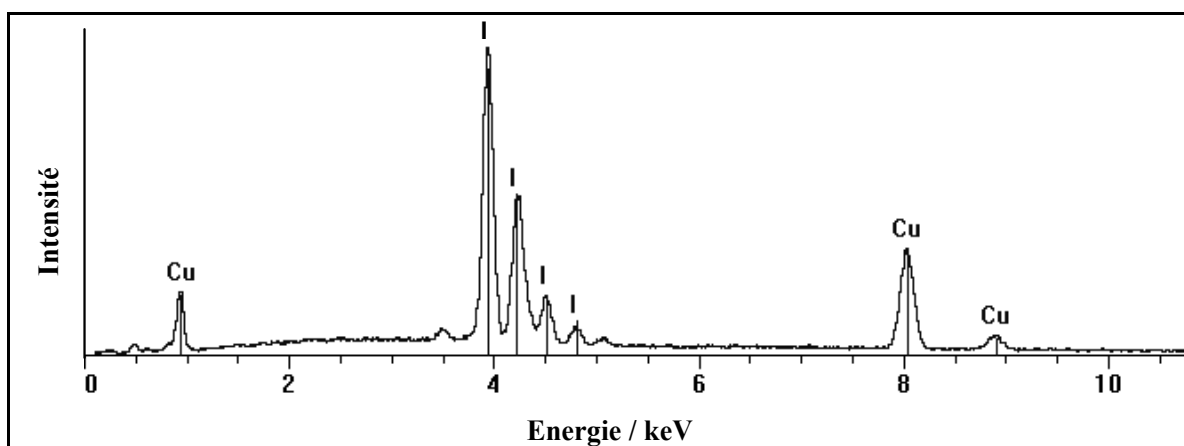


Figure V-50 : Spectre EDS de l'électrode de cuivre après polarisation 3 h à $E = 0,15$ V/ECS dans NaCl 3% aéré en présence de 1 mmol.L^{-1} de KI, $\Omega = 1000 \text{ tpm}$.

Polarisation anodique à $E = 0,3$ V/ECS

L'examen de la courbe montre que la densité de courant décroît très rapidement en fonction du temps et ne se stabilise qu'après environ 90 minutes pour atteindre 20 mA.cm^{-2} environ (soit une valeur légèrement supérieure à celle obtenue à une plus faible surtension). La diminution de la densité de 39 mA.cm^{-2} dès l'immersion jusqu'à 20 mA.cm^{-2} traduit par la formation d'une couche partiellement protectrice à la surface de cuivre.

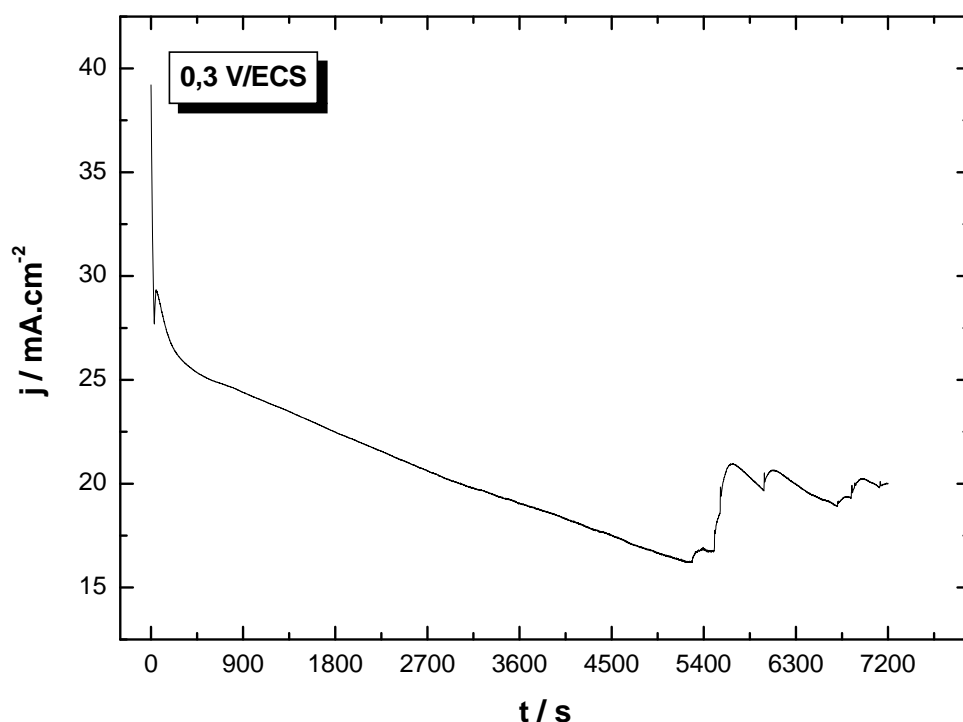


Figure V-51 : Courbe chronoampérométrique du cuivre polarisé 2 h à $E = 0,3 \text{ V/ECS}$ dans NaCl 3% aéré en présence de 1 mmol.L^{-1} de KI, $\Omega = 1000 \text{ tpm}$

L'observation au microscope optique de l'électrode à la fin de l'expérience montre que la surface est recouverte d'une couche blanche cristallisée. Cette couche n'est pas adhérente et se décroche après séchage de l'électrode avec un jet d'azote.

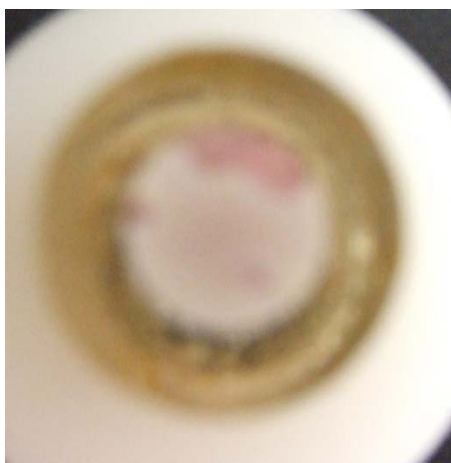


Figure V-52 : Image de microscopie optique de l'électrode de cuivre après polarisation 2 heures à $E = 0,3 \text{ V/ECS}$ dans NaCl 3% aéré en présence de 1 mmol.L^{-1} de KI, $\Omega = 1000 \text{ tpm}$.

La figure V-53 montre une micrographie de MEB de la surface après polarisation 2 heures à $E = 0,3 \text{ V/ECS}$ dans NaCl 3 % aéré en présence de 1 mmol de KI.

La morphologie est un agglomérat de grains dont les formes sont moins bien définies mais permettant de mettre en évidence une attaque généralisée de l'électrode.

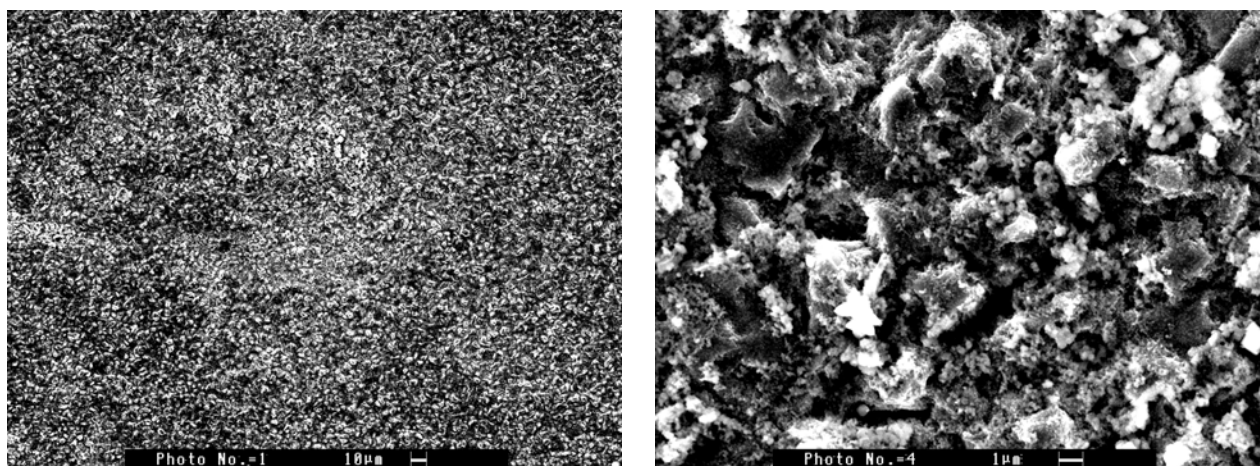


Figure V-53 : Photos MEB de l'électrode de cuivre après polarisation 2 heures à $E = 0,3$ V/ECS dans NaCl 3% aéré en présence de 1 mmol.L^{-1} de KI, à deux agrandissements différents : $10 \mu\text{m}$ et $1 \mu\text{m}$.

L'analyse par EDS de la couche de produits de corrosion permet, là encore de détecter l'oxygène et l'iode plus le chlore (figure V-54).

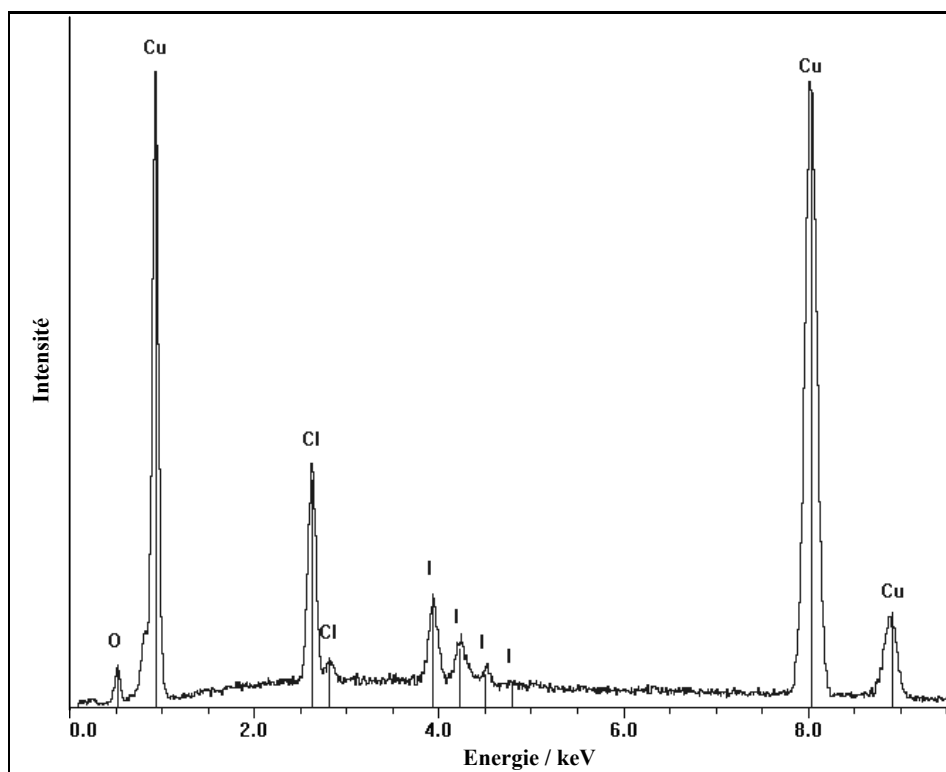


Figure V-54 : Spectre EDS de l'électrode de cuivre après polarisation 2 heures à $E = 0,3$ V/ECS dans NaCl 3% aéré en présence de 1 mmol.L^{-1} de KI, $\Omega = 1000 \text{ tpm}$.

Les analyses EDS, l'observation par microscope optique et la spectroscopie Raman révèlent la présence des produits de corrosion différents sur l'électrode du cuivre polarisé à $E =$

0,15 et 0,3 V/ECS. D'autre part, la présence des ions iodure explique que le KI participe au mécanisme de dissolution anodique du cuivre.

10-2 Effet de synergie entre le BAMTB et le KI

10-2-1 Effet de la concentration en KI sur les diagrammes d'impédance électrochimique

Le rôle de KI sur la corrosion n'est pas très clair. Cependant, il semble intéressant d'utiliser les modifications qu'il induit sur le mécanisme afin de l'utiliser comme promoteur pour la formation d'un film barrière avec l'inhibiteur de corrosion. Afin d'optimiser la concentration de KI, nous avons effectué des diagrammes d'impédance électrochimique pour des concentrations 10^{-2} , 10^{-3} et 10^{-4} mol.L⁻¹. Les résultats sont reportés sur la figure V-55. D'après les résultats de spectroscopie d'impédance électrochimique, la concentration de 1 mmol.L⁻¹ en KI semble la plus favorable puisqu'elle conduit à des valeurs de résistance de polarisation les plus grandes et le système évolue très rapidement avec le temps.

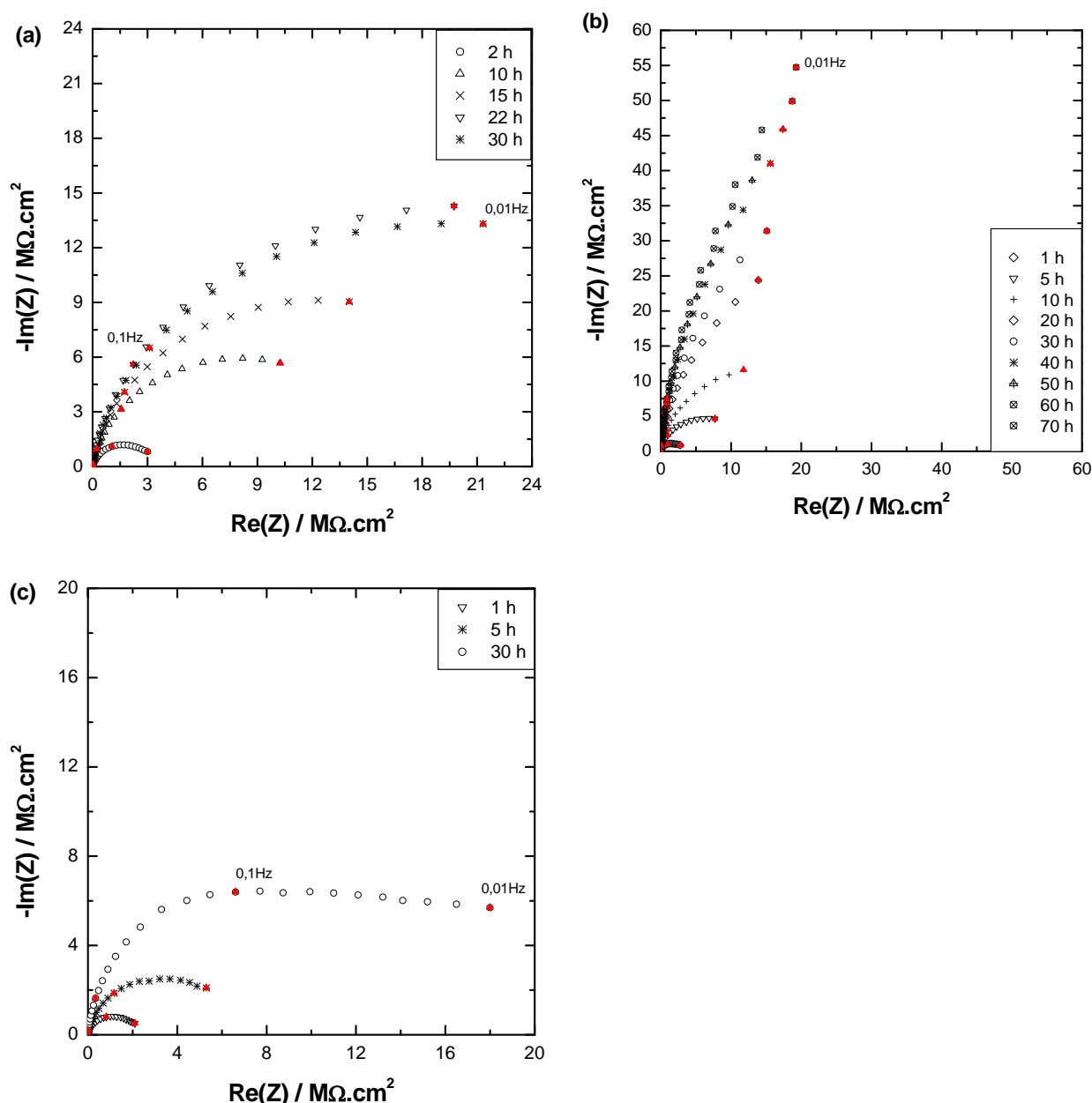


Figure V-55 : Évolution temporelle des diagrammes d'impédance pour une électrode de cuivre en milieu NaCl 3% en présence de 8,9 mmol.L⁻¹ de BAMTB et pour différentes concentrations de KI : 10 mmol.L⁻¹ (a), 1 mmol.L⁻¹ (b) et 0,1 mmol.L⁻¹ (c), $\Omega = 1000$ tpm

10-2-2 Évolution du temps d'immersion

L'effet du temps d'immersion entraîne le déplacement du potentiel de corrosion vers les valeurs les plus nobles. Après 1 heures d'immersion, le système n'atteint pas l'état quasi-stationnaire qui a été observé en absence de KI. Le système évolue avec le temps, ce qui indique que la présence de KI provoque un changement significatif soit de la cinétique de l'inhibition de corrosion du cuivre en milieu NaCl 3%, soit des mécanismes mis en jeu (figure V-56).

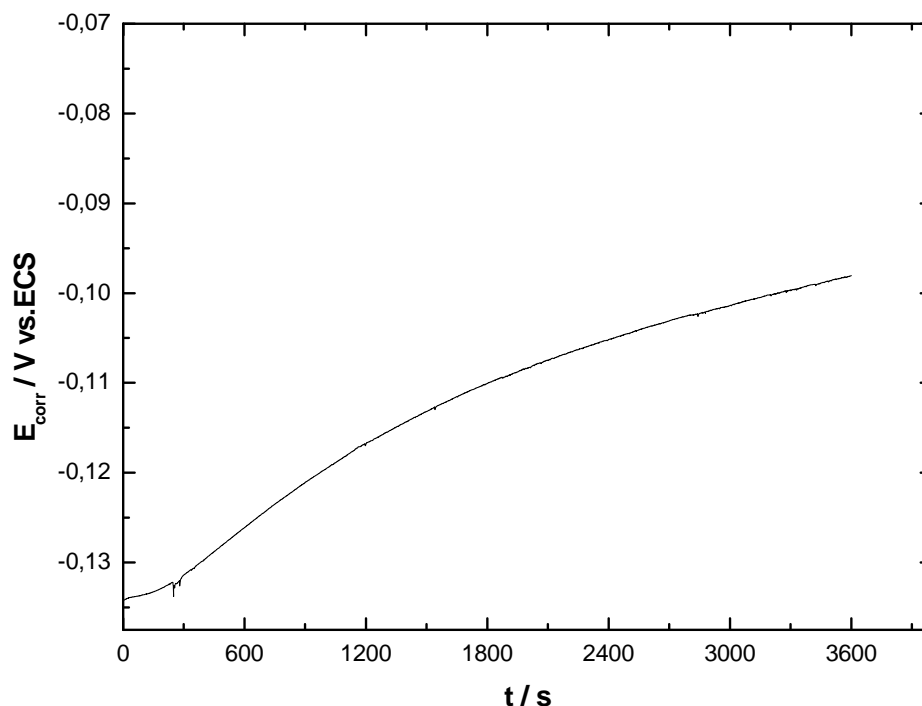


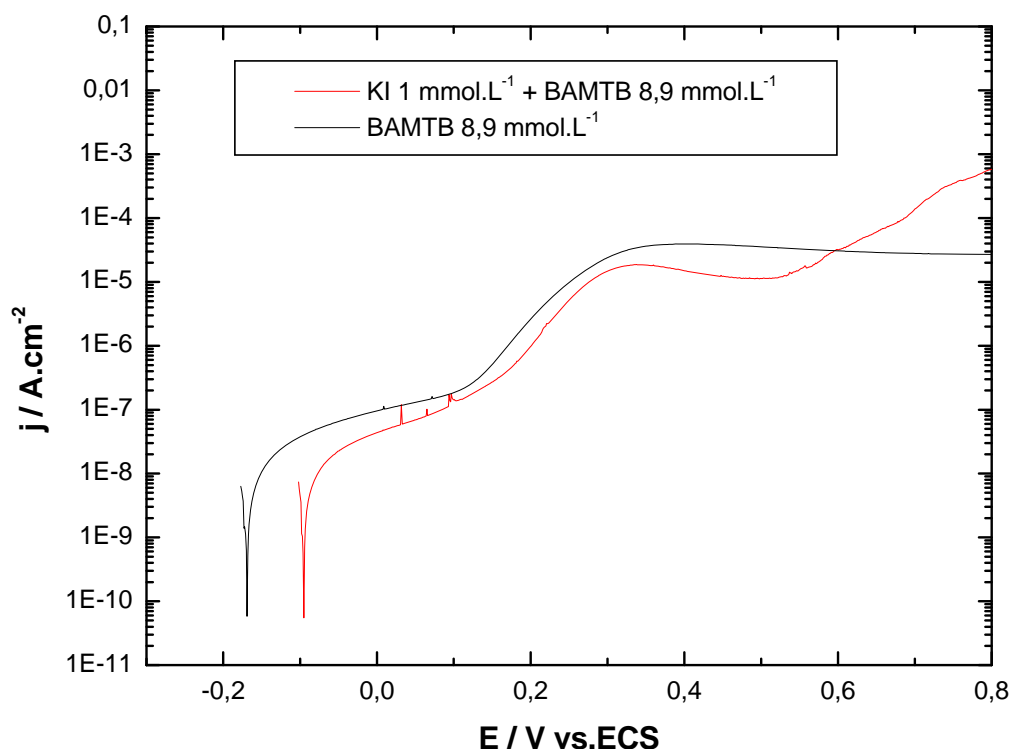
Figure V-56 : Variation du potentiel de corrosion en fonction du temps d'immersion d'une électrode de cuivre en milieu NaCl 3% en présence de $8,9 \text{ mmol.L}^{-1}$ de BAMTB et de 1 mmol.L^{-1} de KI, $\Omega = 1000 \text{ tpm}$

10-2-3 Courbes potentiodynamique

Les courbes de polarisation anodique et cathodique du cuivre en milieu NaCl 3% aéré avec ou sans KI (1 mmol.L^{-1}) en présence de l'inhibiteur sont reportées sur les figures (V-57) et (V-57). Ces courbes ont été obtenues séparément à une vitesse de balayage de 1 mV/s et à 1000 tpm .

Courbes de polarisation anodiques

Dans le domaine anodique, l'allure des courbes de polarisation sont sensiblement différentes. On constate que l'ajout de KI provoque un léger déplacement du potentiel de corrosion vers les valeurs plus anodiques. Le potentiel de corrosion varie de $-0,17 \text{ V/ECS}$ en absence de KI à $-0,1 \text{ V/ECS}$ en présence de 1 mmol.L^{-1} de KI. Ce déplacement s'accompagne d'une légère diminution des densités de courant sur le domaine anodique, mais on remarque que le courant de corrosion reste sensiblement inchangé.



Figures V-57 : Courbes de polarisation anodiques d'une électrode de cuivre en milieu NaCl 3% + 8,9 mmol.L⁻¹ de BAMTB en présence ou non de 1 mmol.L⁻¹ de KI, $\Omega = 1000$ tpm

Courbes de polarisation cathodiques

Dans le domaine cathodique, l'addition de KI se traduit par une augmentation de densité de courant (sur tout le domaine de potentiel). Par exemple, à -0,6 V/ECS, la densité de courant est de -0,13 $\mu\text{A.cm}^{-2}$ en absence de KI, alors qu'elle atteint -12 $\mu\text{A.cm}^{-2}$ en présence de KI. De plus, nous remarquons que le potentiel de corrosion est déplacé vers les valeurs plus anodiques, de façon analogue à ce qui a été observé précédemment sur les courbes de polarisation anodiques. On en déduit donc qu'une faible excursion du potentiel, que ce soit du côté anodique ou du côté cathodique ne modifie pas de façon significative la couche protectrice qui s'est formée lors de l'immersion préalable au potentiel de circuit ouvert. Ces résultats mettent en évidence le caractère complexe de l'inhibiteur en présence de KI.

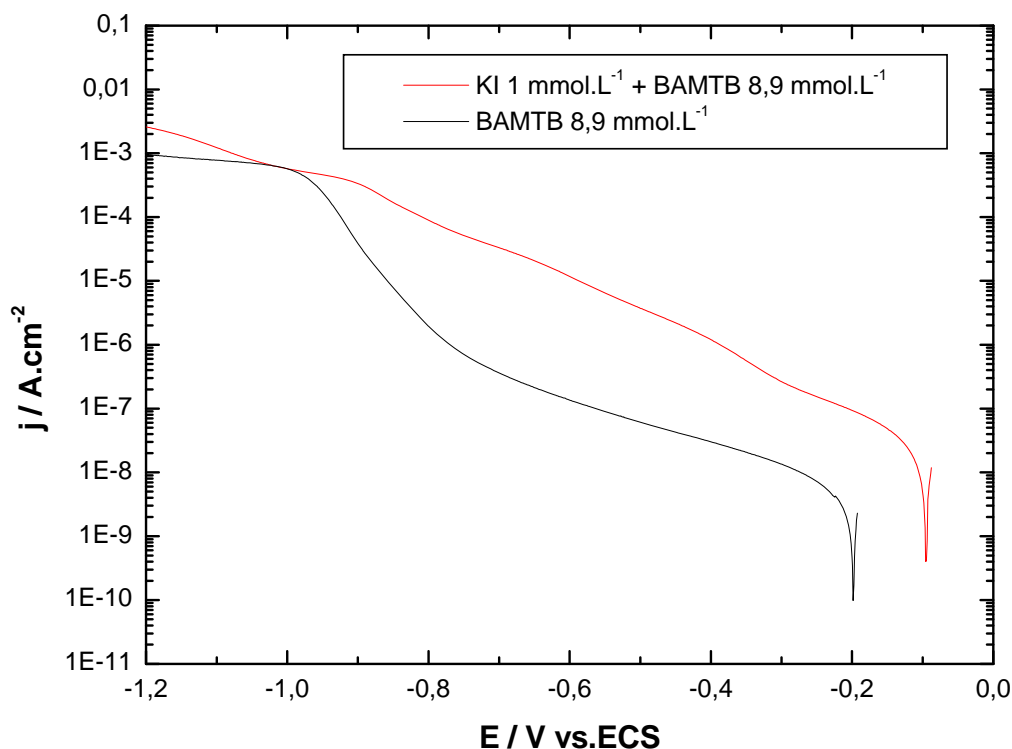


Figure V-58 : Courbes de polarisation cathodiques d'une électrode de cuivre en milieu NaCl 3% + 8,9 mmol.L⁻¹ de BAMTB en présence ou non de 1 mmol.L⁻¹ de KI, $\Omega = 1000$ tpm

10-2-4 Diagrammes d'impédance électrochimiques au potentiel de circuit ouvert

Les figures V-59 et V-60 présentent les diagrammes d'impédance en représentation de Nyquist et de Bode, au potentiel de corrosion, dans NaCl 3% aéré contenant 8,9 mmol.L⁻¹ de l'inhibiteur et 1 mmol.L⁻¹ de KI.

Nous remarquons la présence d'une seule boucle capacitive attribuée au film inhibiteur formé à la surface du cuivre. L'ajout de KI augmente la taille de la boucle. La constante de temps de la composante capacitive est d'environ 00,08 Hz et l'extrapolation basse fréquence du demi-cercle permet de déterminer une résistance d'environ 2,75 M Ω .cm². La valeur de la capacité est donc de 0,72 μ F.cm⁻². En supposant une permittivité de 4 pour les composés mercapto triazole [264,265]. On calcule une épaisseur moyenne de 472 nm. Si on suppose que c'est un film mince d'inhibiteur, la constante diélectrique du matériau est alors deux fois plus petite ce qui correspond à un film deux fois moins épais. Dans les deux cas, on conclut sur la formation d'une couche protectrice d'épaisseur nanométrique.

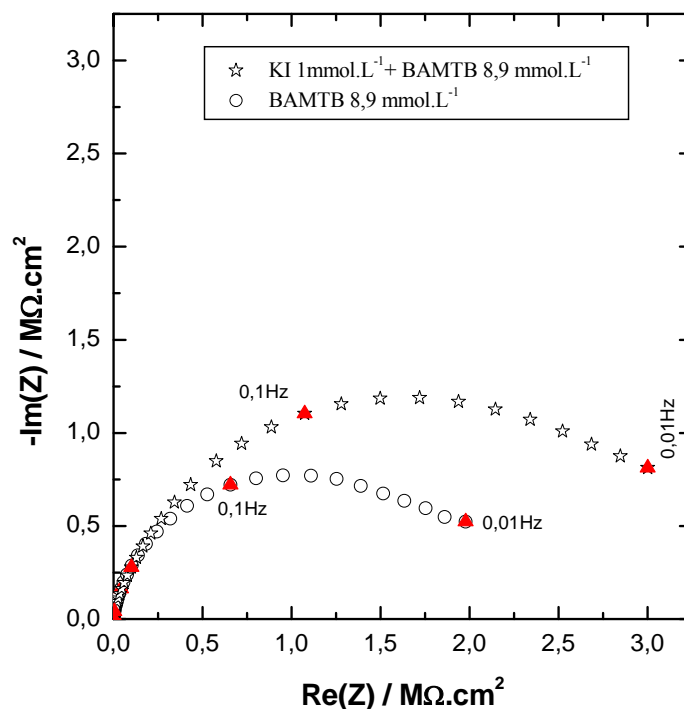


Figure V-59 : Diagrammes d'impédance en représentation de Nyquist d'une électrode de cuivre en milieu NaCl 3% + 8,9 mmol.L⁻¹ de BAMTB en présence ou non de 1 mmol.L⁻¹ de KI, $\Omega = 1000$ tpm

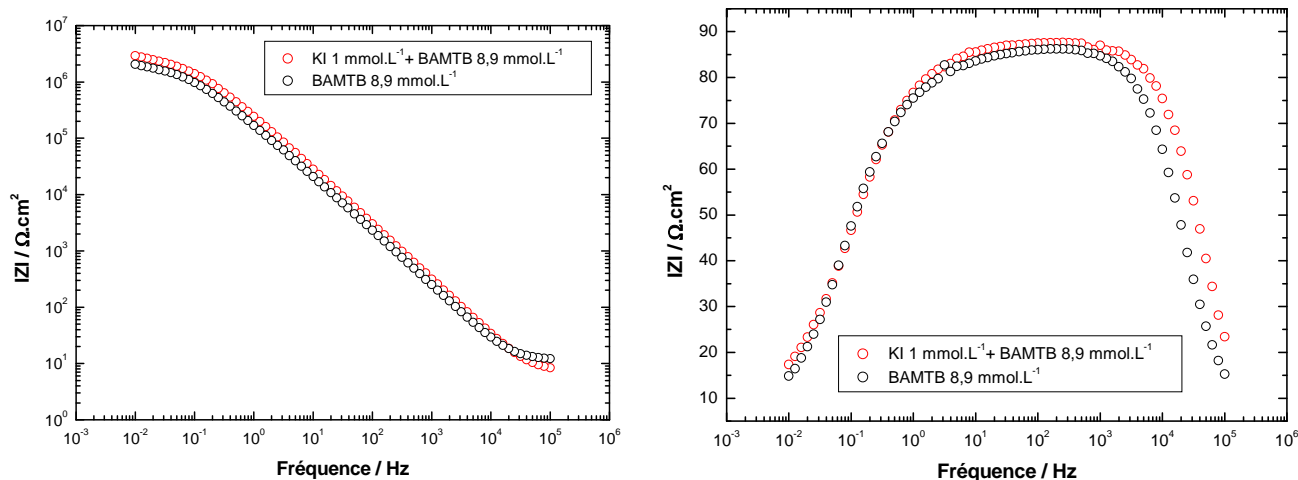
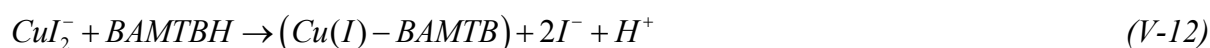
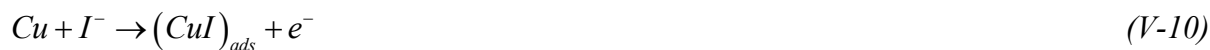


Figure V-60 : Diagrammes d'impédance en représentation de Bode d'une électrode de cuivre en milieu NaCl 3% + 8,9 mmol.L⁻¹ de BAMTB en présence ou non de 1 mmol.L⁻¹ de KI, $\Omega = 1000$ tpm

10-2-5 Influence du temps d'immersion sur les diagrammes d'impédance

Pour des temps d'immersion plus longs, des épaissements du film inhibiteur ont pu être caractérisées par spectroscopie d'impédance. En effet, la figure V-55 présente les diagrammes d'impédance obtenus lors des tests conduits sur des durées de 70 heures. D'une façon générale, on observe que les boucles capacitives augmentent avec le temps,

caractérisant le blocage de la réaction de transfert de charge par la présence d'un film protecteur : ce film est de plus en plus résistant à la dissolution active du cuivre. En présence de KI, le BAMTB n'agit pas de la même façon, ceci peut être dû au fait que l'ajout de KI facilite et stabilise l'adsorption de BAMTB à la surface de cuivre par des interactions électrostatiques entre les ions iodures I^- et le BAMTB [70, 305-307].



L'iodure s'adsorbe d'abord sur le cuivre et en présence d'un excès des ions iodure, la réaction électrochimique est contrôlée par le CuI_2^- qui est relativement stable [308]. La réaction est ensuite contrôlée par la diffusion des ions $Cu(I)$ à travers le film. On constate que les ions iodures ne participent pas dans le mécanisme de l'inhibition et agissent comme un catalyseur de la formation du film $Cu(I)$ -BAMTB.

On remarque également que l'allure du diagramme est analogue à celle observée pour des surfaces recouvertes par un film de peinture, c'est-à-dire un comportement d'une capacité en parallèle avec une résistance de polarisation très grande. De plus, l'évaluation de cette résistance de polarisation permet de conclure qu'il existe une concentration optimale (1 mmol.L^{-1}) en ions iodure pour laquelle le pouvoir inhibiteur est maximum (figure V-55b).

10-2-6 Caractérisation du film inhibiteur après une semaine d'immersion

Nous avons caractérisé le film inhibiteur formé sur la surface de l'électrode après une semaine d'immersion à circuit ouvert par MEB et analyse EDS. La photo MEB d'une électrode de cuivre dans NaCl 3% aéré seul immergée une semaine a été présentée à titre de comparaison. Cette analyse a été effectuée avec une électrode tournante pour une vitesse de rotation de 1000 tpm. La figure (V-61) montre la morphologie du cuivre observée par MEB. En présence de KI, une couche homogène recouvre toute la surface de l'électrode. Les rayures du polissage mécanique représentatives à l'état initial ont disparu (cela s'apparente à un polissage électrochimique).

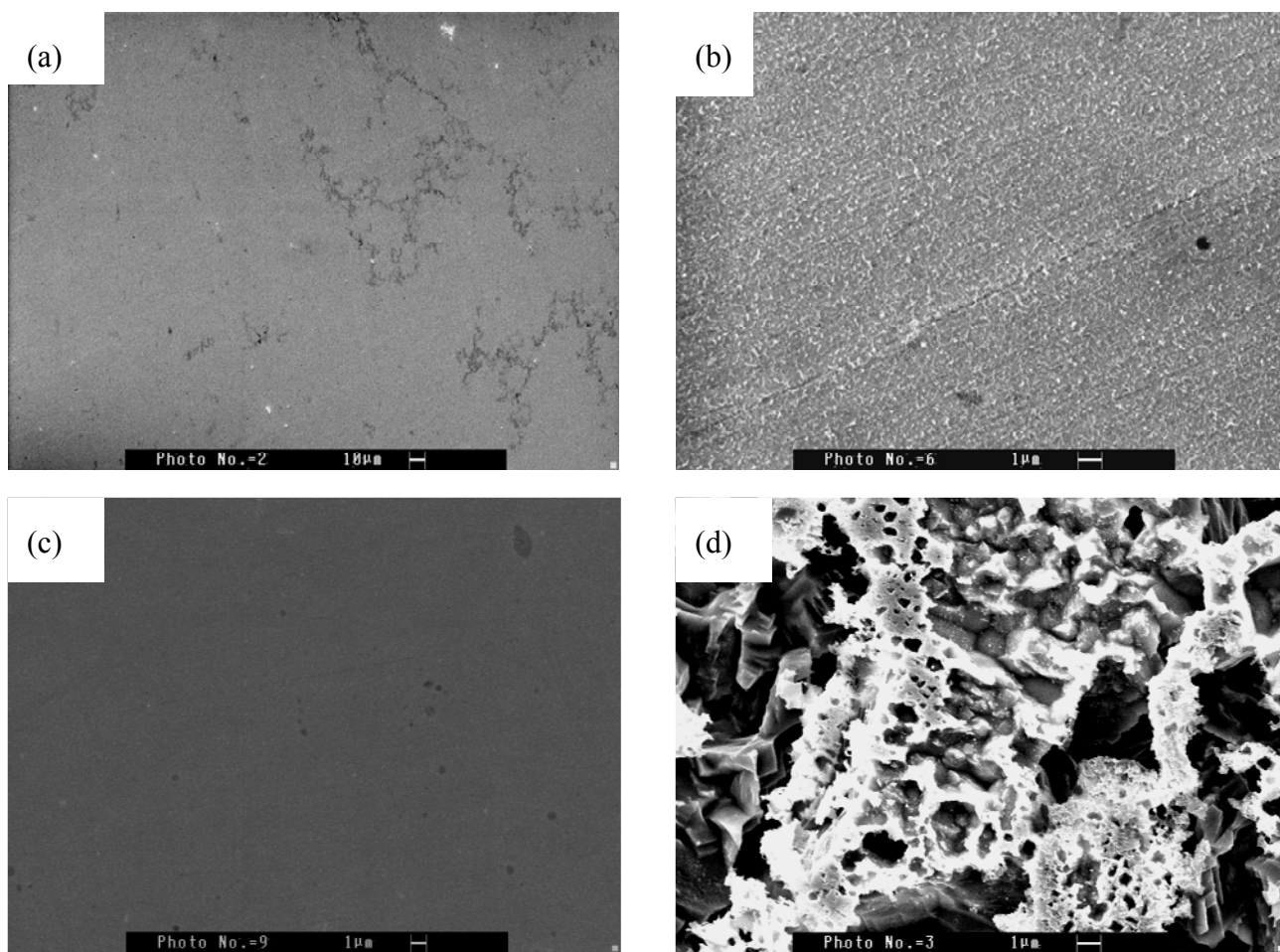


Figure V-61 : Images MEB de l'électrode de cuivre après une semaine d'immersion au potentiel de circuit ouvert dans NaCl 3% aéré en présence de $8,9 \text{ mmol.L}^{-1}$ de BAMTB et de 1 mmol.L^{-1} de KI, à deux grossissements différents (a) et (b), dans NaCl 3%+ $8,9 \text{ mmol.L}^{-1}$ de BAMTB (c) et dans NaCl 3% aéré seul (d), $\Omega = 1000 \text{ tpm}$

L'analyse EDS révèle la présence de soufre et la disparition des pics de l'iode, de l'oxygène et de chlore (figure V-62). Aucun développement de l'atacamite et des chlorures de cuivre (CuCl , CuCl_2) n'a été observé, puisque le chlore n'est pas détecté dans les mêmes conditions. Les ions iodure agissent comme un stabilisateur du film inhibiteur.

La liaison S-Cu est mise en évidence en XPS par deux signaux à 162,2 et 164,2 Ev (figure 6-E, annexe E). On observe sur le spectre XPS la disparition de signal de l'iode. Ce qui est en bon accord avec les analyses EDS.

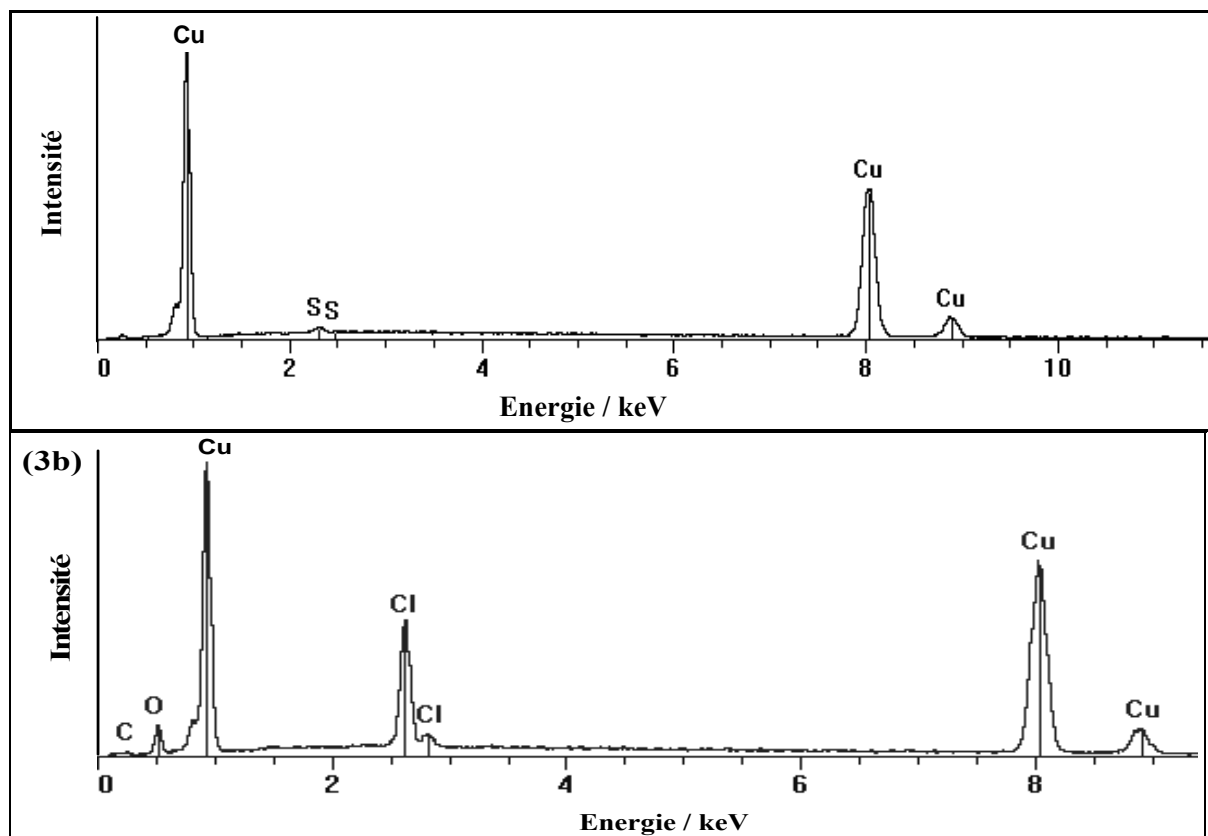
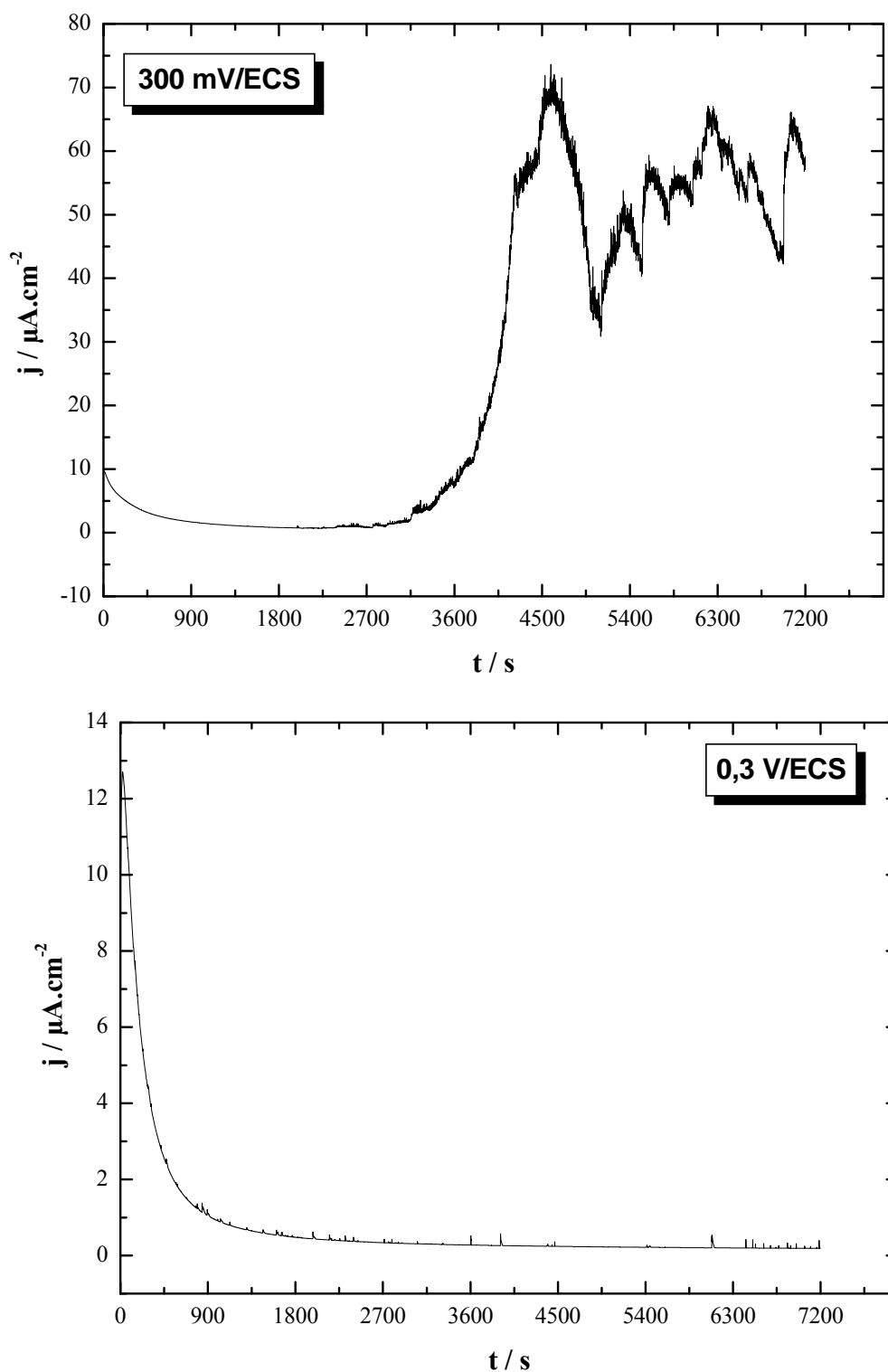


Figure V-62 : Analyses EDS de l'électrode de cuivre après une semaine d'immersion au potentiel de circuit ouvert dans NaCl 3% aéré en présence de 8,9 mmol.L⁻¹ de BAMTB et de 1 mmol.L⁻¹ de KI (a) et dans NaCl 3% aéré seul (b), $\Omega = 1000$ tpm.

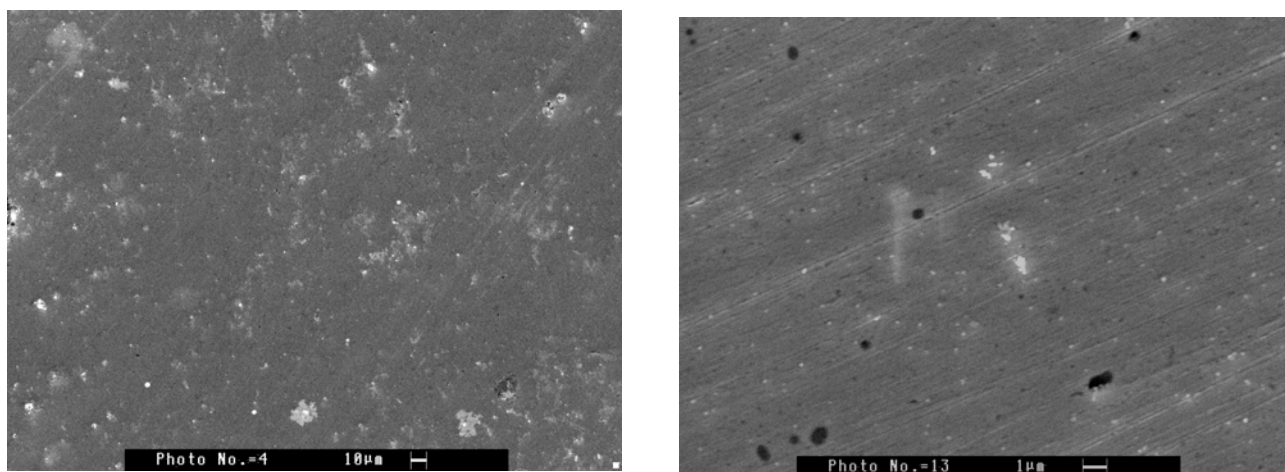
10-2-7 Courbes chronoampérométriques

La figure V-63 représente une courbe chronoampérométrique d'une électrode de cuivre polarisée 2 heures à $E = 0,3$ V/ECS dans NaCl 3% aéré en présence de 8,9 mmol.L⁻¹ d'inhibiteur et de 1 mmol.L⁻¹ de KI. Le spectre en absence de KI a été présenté à titre de comparaison. L'allure de courbe est différente que celle observée en absence des ions iodures. En effet, les ions iodure affectent la réaction anodique. En absence de KI, le système est stable dès les premières minutes d'immersion. La densité de courant est de l'ordre de 19 nA.cm⁻². En présence de KI, le courant est instable, le système évolue lors d'une surtension anodique. Le film inhibiteur en absence de KI est plus protecteur que celui formé en présence des ions iodure à $E = 0,3$ V/ECS.



Figures V-63 : Courbes chronoampérométrique d'une électrode de cuivre polarisée 2 heures à $E = 0,3 \text{ V/ECS}$ en milieu NaCl 3% en présence de $8,9 \text{ mmol.L}^{-1}$ de BAMTB et de 1 mmol.L^{-1} de KI (a) et en absence de KI (b), $\Omega = 1000 \text{ tpm}$

L'observation au MEB montre que la surface est recouverte d'un film protecteur qui bloque les sites actifs de la surface de cuivre (figure V-64).



Figures V-64 : Photos MEB de l'électrode de cuivre après polarisation 2 h à $E = 0,3$ V/ECS dans NaCl 3% aéré en présence de $8,9 \text{ mmol.L}^{-1}$ de BAMTB et de 1 mmol.L^{-1} de KI, à deux agrandissements différents : $10 \mu\text{m}$ et $1 \mu\text{m}$.

L'analyse élémentaire par EDS montre la présence du pic de soufre à $2,31 \text{ keV}$ et la disparition de l'iode de façon analogue à ce qui a été observé précédemment sur une électrode de cuivre immergée dans une solution de $8,9 \text{ mmol.L}^{-1}$ de BAMTB et de 1 mmol.L^{-1} de KI au potentiel de corrosion pour des temps longs. On en déduit que porter l'électrode à un potentiel anodique semble favoriser la réaction de formation du film protecteur mais la densité de courant de la dissolution du cuivre est plus grande en présence de KI.

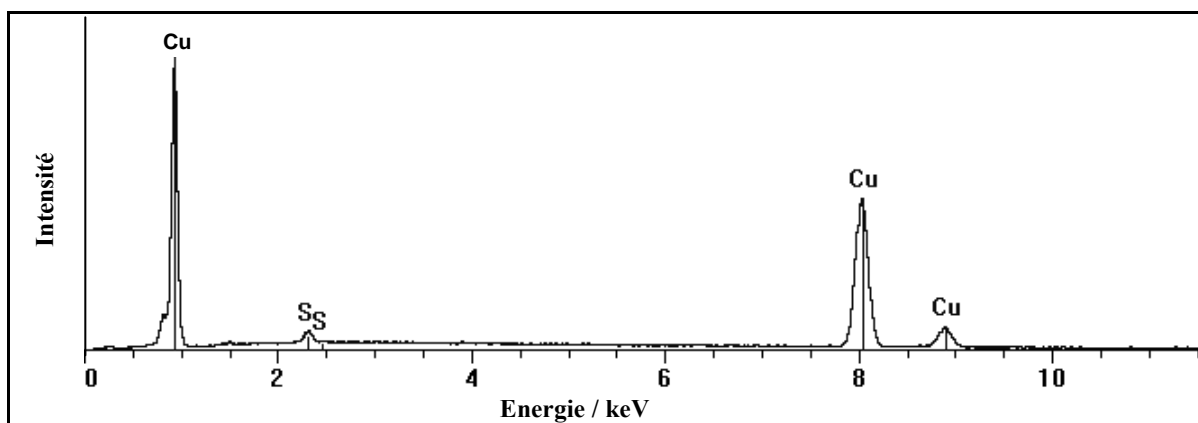


Figure V-65 : Analyse EDS de l'électrode de cuivre après une polarisation de 2 h à $E = 0,3$ V/ECS dans NaCl 3% aéré en présence de $8,9 \text{ mmol.L}^{-1}$ de BAMTB et de 1 mmol.L^{-1} de KI

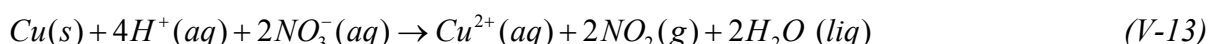
11- Étude de l'inhibition de la corrosion du cuivre sur une surface décapée

11-1 Diagrammes d'impédance électrochimiques

Les processus d'oxydoréduction dépendent, en général, de l'état de surface de l'électrode (oxyde natif, microfissures...). Le polissage mécanique de la surface au papier abrasif SiC de grain 4000 permet de supprimer une partie des oxydes superficiels. Cependant,

la réactivité du cuivre à l'oxygène de l'air est telle qu'un oxyde natif se forme spontanément lors du transfert de l'électrode dans la cellule électrochimique. En revanche, le décapage dans un bain électrolytique conduit à une surface plus homogène, exempte de zones locales de corrosion active, puisqu'il permet d'éliminer le film natif et ainsi obtenir une surface la plus active possible.

Le traitement par l'acide nitrique est employé à l'échelle industrielle pour décaper les surfaces métalliques. L'acide nitrique est un agent oxydant puissant qui permet la dissolution des dépôts de surface. Une surface traitée chimiquement par HNO_3 concentré se fait selon la réaction suivante :



La surface est traitée chimiquement de la façon suivante : l'électrode dont la surface a été polie avec le papier abrasif est plongée dans l'acide nitrique concentré (7 M) pendant 20 s. Elle est ensuite rincée à l'éthanol puis avec de l'eau désionisée et séchée à l'air.

Dans ce qui suit, seule la spectroscopie d'impédance électrochimique a été utilisée pour évaluer le pouvoir protecteur de BAMTB.

La figure V-66 présente les diagrammes d'impédance électrochimique obtenus sur le cuivre prétraité chimiquement avec HNO_3 .

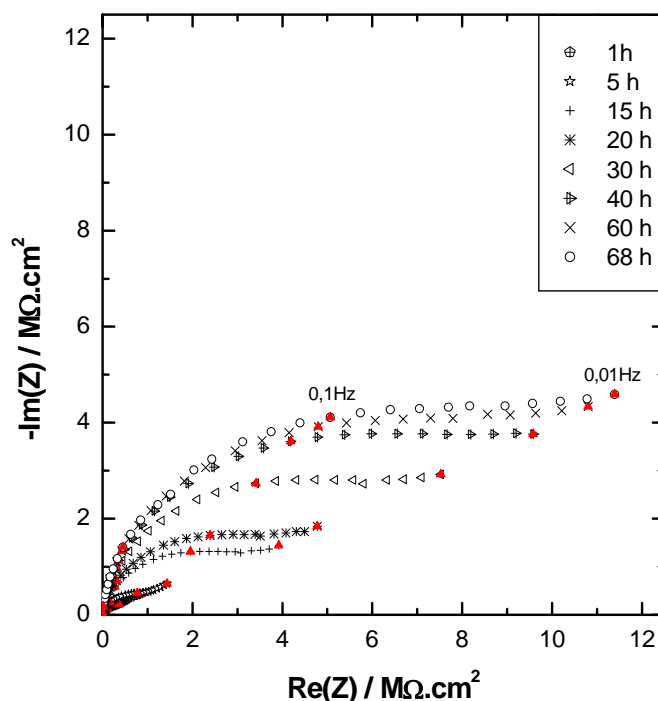
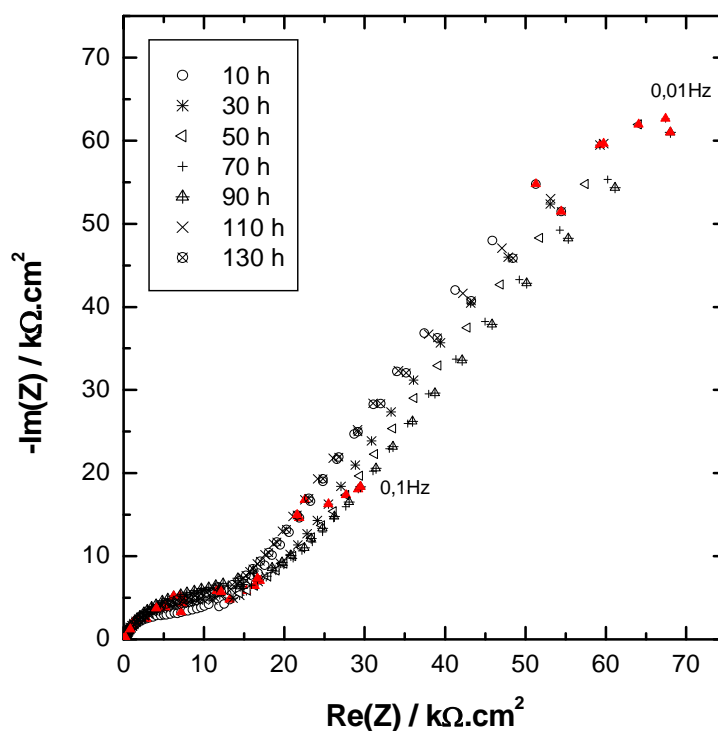


Figure V-66 : Diagrammes d'impédance en représentation de Nyquist de l'électrode de cuivre décapée et immergée à différents temps d'immersion dans une solution aérée de NaCl 3% en présence de $8,9 \text{ mmol.L}^{-1}$ d'inhibiteur, $\Omega = 1000 \text{ tpm}$

Ces diagrammes montrent une seule boucle capacitive aplatie sur l'axe des réels. La résistance de polarisation est de l'ordre de $20 \text{ M}\Omega.\text{cm}^2$ après 68 h d'immersion. Sans inhibiteur, cette résistance n'est seulement que d'environ $2 \text{ k}\Omega.\text{cm}^2$. Il faut aussi souligner que les surfaces traitées chimiquement et celles polies ont les mêmes comportements. Le BAMTB est avéré un excellent inhibiteur de corrosion de cuivre en milieu NaCl 3% quelque soit l'état de surface.

11-2 Étude de la performance du film inhibiteur

La figure V-67 représente les courbes de polarisation après transfert de l'électrode dans une solution corrosive. Après 130 heures d'immersion dans NaCl 3% aéré, l'inhibiteur garde son pouvoir protecteur.



Figures V-67 : Diagrammes d'impédance en représentation de Nyquist de l'électrode de cuivre décapées et immergée à différents temps d'immersion dans une solution aérée de NaCl 3%, $\Omega = 1000 \text{ tpm}$

La figure V-68 présente les photos MEB de l'électrode de cuivre après 130 heures d'immersion dans la solution corrosive. Ces observations de l'électrode montrent que le traitement chimique du cuivre par l'acide nitrique entraîne une stratification du film sur des épaisseurs de l'ordre du micromètre.

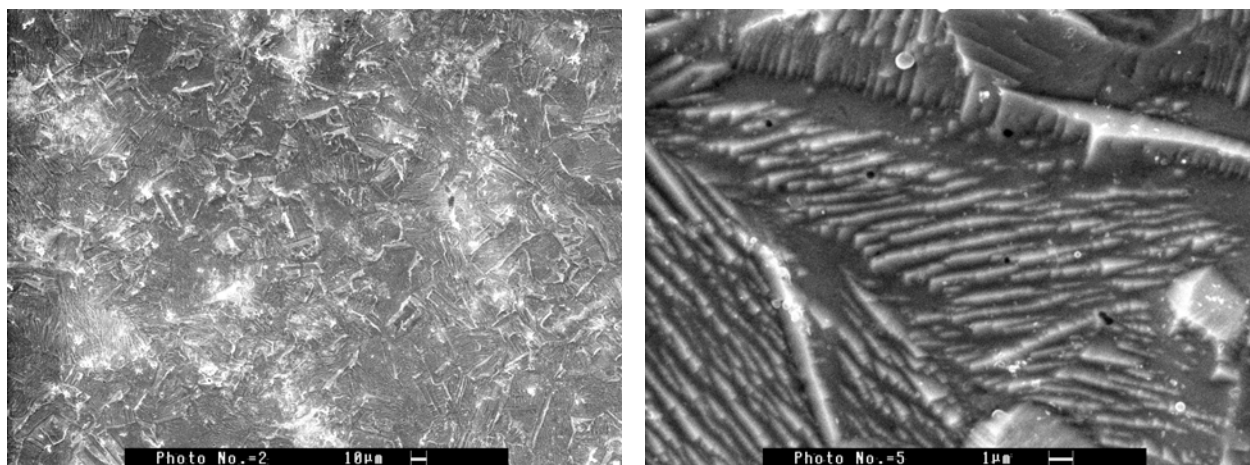


Figure V-68 : Photos MEB de l'électrode du cuivre décapée après immersion 130 h dans une solution aérée de NaCl 3%, $\Omega = 1000$ tpm

L'analyse élémentaire par EDS effectuée après 130 heures d'immersion dans NaCl 3% aéré montre une présence importante du soufre que l'on attribue à la formation du film d'inhibiteur. L'intensité du spectre indique que le film garde son effet protecteur pour les longues durées d'immersion en transférant l'électrode dans une solution corrosive.

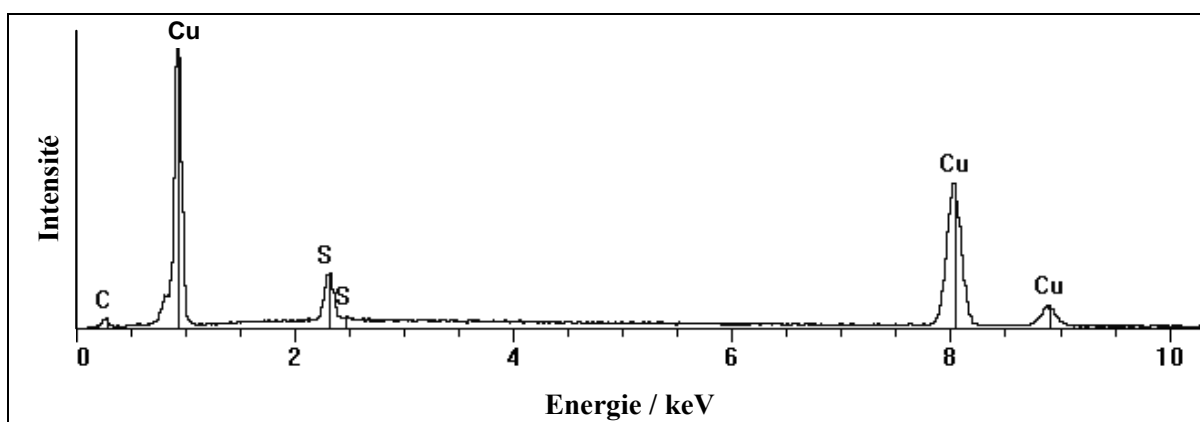


Figure V-69 : Spectre EDS de l'électrode du cuivre décapée après immersion 130 h dans une solution aérée de NaCl 3%, $\Omega = 1000$ tpm

L'analyse XPS présente les différents signaux du soufre (figure 7-E, annexe E) que l'on attribue au film inhibiteur. Ce hélate stable et protecteur bloque l'action des espèces agressives de la solution. Les deux atomes de soufre sont susceptibles d'échanger des électrons avec le cuivre et de former un complexe.

12- Comparaison entre les propriétés protectrices du film formé par le BAMTB et celui formé par le BTAH

Il est intéressant d'évaluer et de comparer la protection apportée par ces deux composés dans NaCl 3% aéré. En effet, rappelons que le benzotriazole est considéré comme étant le composé de référence pour l'inhibition de la corrosion du cuivre. Les conditions expérimentales sont très différentes d'un travail à l'autre (milieux aérés ou désaérés, temps d'immersion, conditions hydrodynamiques...) et les comparaisons difficiles.

Le tableau V-3 résume les résultats électrochimiques.

Tableau V-3 : Paramètres électrochimiques du cuivre immergé 1 heure dans NaCl 3% en présence des inhibiteurs

Conditions de travail et résultats électrochimiques	BAMTB	BTAH	
		[66]	[27]
Concentration (mmol.L ⁻¹)	8,9	10	100
Temps d'immersion (h)	1	1	1
V (mV/s)	1	-	0,5
E _{corr} (V/ECS)	-0,17	-	-0,15
j _{corr} (A.cm ⁻²)	1,5 10 ⁻⁹	1.07 x 10 ⁻⁷	2 10 ⁻⁷
R _p (kΩ.cm ²)	3 10 ³	39	440
E (%)	99,98	96	99,5
C _f (μF.cm ⁻²)	1,2	0,88	2,3
Type	Mixte	Mixte	Mixte
Mode d'action	Formation d'un film Cu(I)-BAMTB sur une surface exempt d'oxydes de cuivre (surface nue)	Formation d'un film Cu(I)-BTA sur une surface nue	Formation d'un film Cu(I)-BTA sur une surface d'oxydes de cuivre

L'analyse des résultats électrochimiques que nous avons obtenus dans ce travail montrent que le film formé dans la solution de BAMTB est plus protecteur contre la corrosion que celui formé dans la solution de BTA. L'ajout de BTA au milieu corrosif se traduit par une légère modification des densités de courant cathodique. Ce résultat nous amène à suggérer que le mécanisme de réduction de l'oxygène n'est pas modifié par l'addition de benzotriazole. D'après ces auteurs, le BTA est essentiellement un inhibiteur anodique. Inversement, l'ajout de BAMTB provoque une diminution plus importante des densités de courants partiels cathodique et anodique. Ainsi le BAMTB est considéré comme un inhibiteur mixte car il agit sur les deux processus. La résistance de polarisation mesurée avec le BAMTB après 1 heure d'immersion est de $3 \text{ M}\Omega.\text{cm}^2$. Cette valeur est 80 fois plus élevée que celle obtenue avec le BTA pour les mêmes concentrations. La résistance de polarisation passe à $20 \text{ M}\Omega.\text{cm}^2$ pendant 20 heures d'immersion dans NaCl 3% contenant le BAMTB. Elle n'est que de $1 \text{ M}\Omega.\text{cm}^2$ en présence de BTA [28,78]. La capacité interfaciale de l'inhibiteur BAMTB est de $1,2 \mu\text{F}.\text{cm}^{-2}$ caractéristique d'un film. Cette valeur est plus petite comparée à la capacité du film BTA qui est de l'ordre de $2,3 \mu\text{F}.\text{cm}^{-2}$ pour une concentration de $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. Ceci indique que le film formé avec le BAMTB est plus épais pour une concentration de $8,9 \text{ mmol.L}^{-1}$. Le BTA agit à l'interface métallique, il favorise la formation d'une zone interfaciale, constituée d'une couche d'oxyde de cuivre Cu_2O relativement mince qui facilite ensuite l'adhérence de la couche de BTA. D'autres auteurs ont constaté que le film formé sur une surface nue est très poreux et n'est pas compact et son adhérence avec le cuivre est très faible. Par contre, le BAMTB peut agir sur une surface polie exempte d'oxyde de cuivre et sur une surface décapée débarrassée des produits de corrosion. En effet, Hollander et May [309] ont montré que le film de BTA présente des signes de détérioration après une centaine d'heures. D'après l'étude de la littérature présentée au chapitre I, le BTA est efficace à des pH alcalins ou le cuivre est protégé par formation des oxydes à la surface. À des pH acides, le benzotriazole n'est pas un inhibiteur aussi efficace que le BAMTB. Il existe sous forme de BTAH_2^+ soluble et moins bien chimisorbé sur la surface du cuivre ce qui limite leur domaine d'action. Cependant, le BAMTB est très efficace et fortement chimisorbé à la surface du cuivre. Thermodynamiquement, le cuivre est instable à ces pH et forme des composés insolubles qui accélèrent la corrosion localisée comme par exemple la corrosion par piqures. Certains auteurs ont essayé de remplacer le benzotriazole par d'autres molécules plus efficaces en milieu chlorure neutre ou légèrement acide mais leur effet protecteur reste faible comparé à l'inhibiteur synthétisé et présenté dans ce travail.

Les mesures électrochimiques révèlent que le BAMTB est plus efficace pour la protection anticorrosion du cuivre que le BTA. La substitution du 1,2,4-triazole avec un groupement mercapto semble donc jouer un rôle déterminant dans l'inhibition de la corrosion du cuivre en milieu NaCl 3%.

**Étude de l'inhibition de la
corrosion du cuivre
en milieu Na_2SO_4 0,5 M**

1- Évolution du potentiel de corrosion en fonction du temps d'immersion

Le suivi du potentiel de corrosion est présenté sur la figure VI-1 pour une solution de sulfate neutre sans et avec BAMTB. La concentration de l'inhibiteur a été déterminée après étude de sa solubilité dans Na_2SO_4 0,5 M. E_{corr} augmente faiblement pour atteindre -0,44 V/ESS après 2 heures d'immersion dans la solution contenant l'inhibiteur. Ce comportement est attribué à la formation d'une couche protectrice sur la surface du cuivre. Après stabilisation du potentiel, la différence entre la valeur pour le cuivre seul et celle pour le cuivre en présence d'inhibiteur est inférieure à 30 mV.

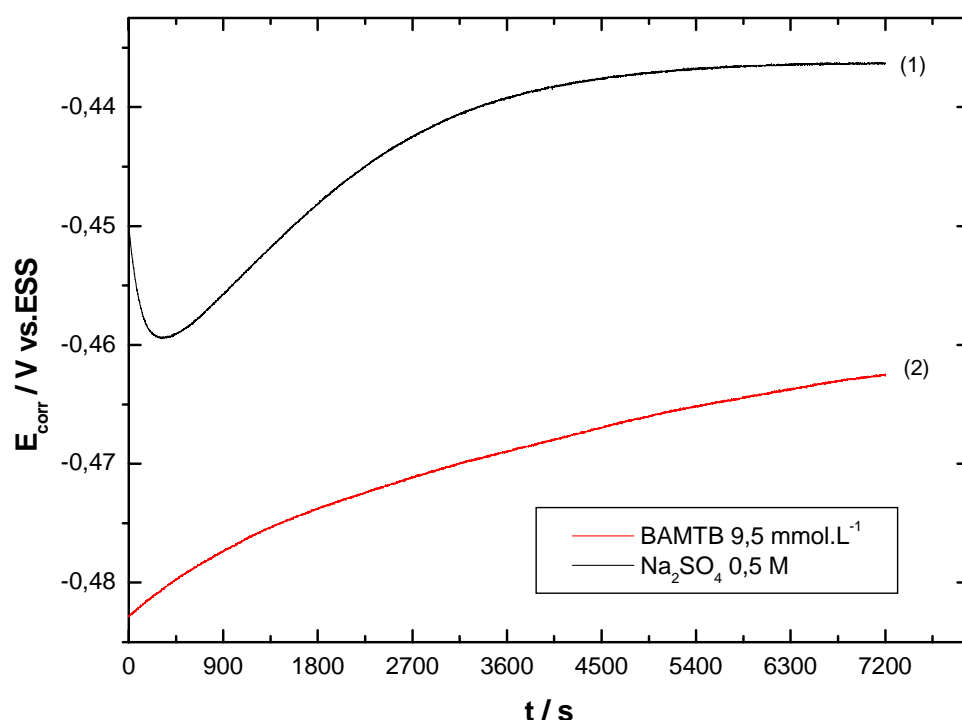


Figure VI-1 : Variations du potentiel de corrosion en fonction du temps d'immersion d'une électrode de cuivre dans Na_2SO_4 0,5 M aéré en absence (1) et en présence de 9,5 mmol.L⁻¹ (2) de BAMTB, $\Omega = 1000$ tpm

2- Courbes potentiodynamiques

Les domaines anodique et cathodique ont été enregistrés séparément avec une vitesse de balayage de 1 mV/s et pour une vitesse de rotation de l'électrode de 1000 tpm. A titre de comparaison, les courbes sans inhibiteur sont également présentées. L'action inhibitrice a été étudiée pour deux concentrations (1 et 9,5 mmol.L⁻¹).

2-1 Domaine anodique

L'ajout de différentes concentrations d'inhibiteur en solution induit une diminution importante des densités du courant partiel anodique. Sur la figure, on observe deux paliers qui peuvent être dus à la formation de deux types de complexes métalliques avec les ions de

cuivre. Il faut noter que pour un potentiel de -0,1 V/ESS, la densité de courant est plus petite de sept ordres de grandeur, ce qui est tout à fait remarquable pour un inhibiteur.

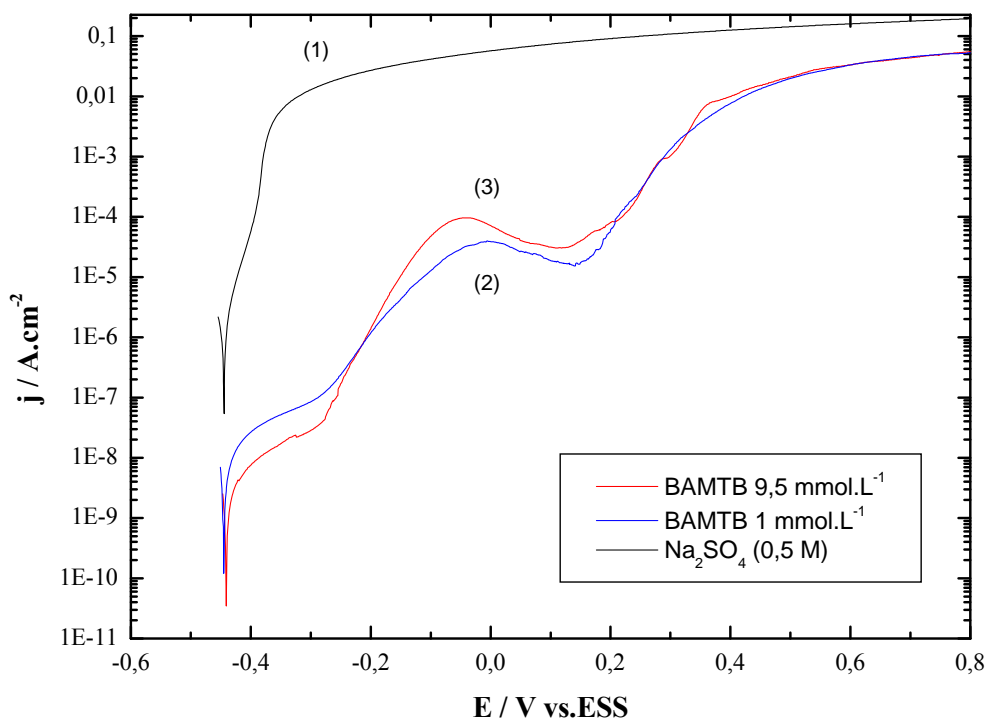


Figure VI-2 : Courbes de polarisation anodique d'une électrode de cuivre dans Na_2SO_4 0,5 M aéré en absence (1) et en présence de 1 mmol.L⁻¹ (2) et 9,5 mmol.L⁻¹ (3) de BAMTB. $v = 1$ mV/s, $\Omega = 1000$ tpm.

2-2 Domaine cathodique

L'inhibiteur agit également sur la cinétique de la réaction cathodique : on observe une nette diminution des densités de courant et une disparition du palier de réduction de l'oxygène. Cette diminution du courant est attribuable à la formation du film qui joue le rôle d'une couche barrière qui limite ou inhibe la réduction de l'oxygène.

Cette molécule agit en modifiant à la fois les processus anodique et cathodique. De plus, il apparaît clairement que la présence du BAMTB n'affecte pas d'une manière significative la valeur du potentiel de corrosion; ceci plaide en faveur d'une action mixte de l'inhibiteur. Il est à noter que la surface de l'électrode, après les essais de polarisation cathodique ou anodique, ne présente aucune trace de corrosion.

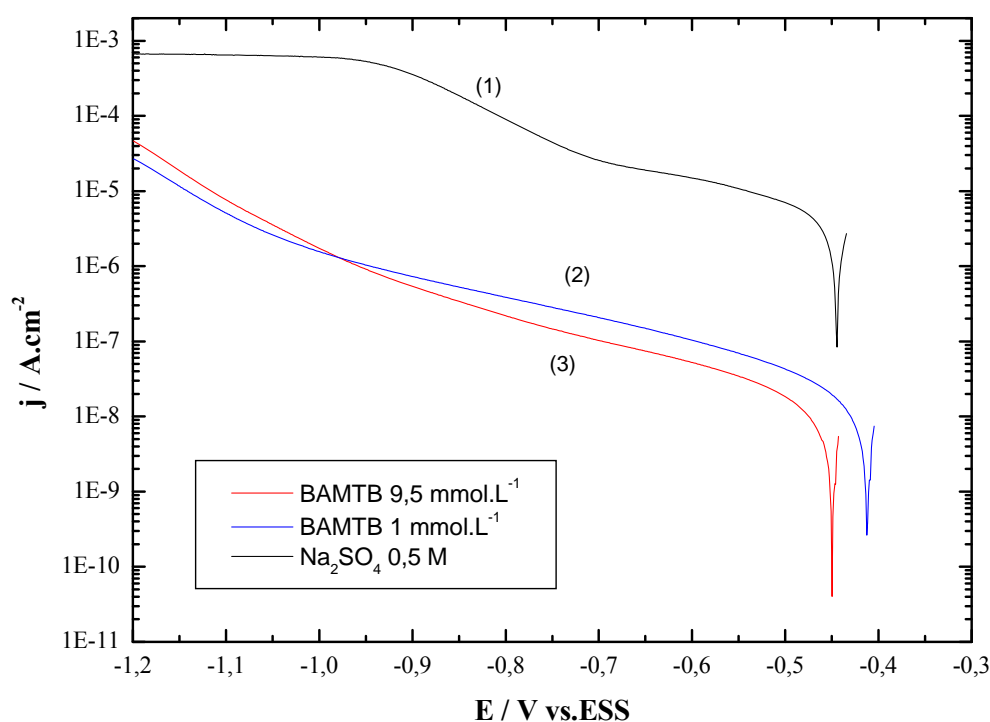


Figure VI-3 : Courbes de polarisation cathodique d'une électrode de cuivre dans Na_2SO_4 0,5 M aéré en absence (1) et en présence de 1 mmol.L^{-1} (2) et 9,5 mmol.L^{-1} (3) de BAMTB. $v = 1 \text{ mV/s}$, $\Omega = 1000 \text{ tpm}$.

L'application de l'équation de Stern-Geary au voisinage de E_{corr} nous a permis d'évaluer la densité de courant de corrosion j_{corr} (figure VI-4). La comparaison des courbes expérimentales et calculées montre un excellent accord (figure VI-4). Les résultats de calcul par régression non linéaire sont regroupés sur le tableau VI-1.

Tableau VI-1 : Paramètres électrochimiques pour la corrosion du cuivre dans Na_2SO_4 0,5 M seul et en présence d'inhibiteur pour des concentrations de 1 et 9,5 mmol.L^{-1} en inhibiteur, $\Omega = 1000 \text{ tpm}$

Concentration mmol.L^{-1}	E_{corr} V/ECS	j_{corr} A.cm^{-2}	R_p ($\Omega.\text{cm}^2$)	IE (%)
Sans inhibiteur	-0,44	$2,45.10^{-6}$	3970	-
1	-0,41	$1,9.10^{-9}$	$1,46.10^6$	99,93
9,5	-0,44	$1,9.10^{-9}$	$3,06.10^6$	99,93

Les densités du courant de corrosion sont nettement plus faibles pour des concentrations 1 et 9,5 mmol.L^{-1} en inhibiteur. Elles passent de 2,45 $\mu\text{A.cm}^{-2}$ à 1,9 nA.cm^{-1} en présence de 1 et 9,5 mmol.L^{-1} en BAMTB. La résistance de polarisation est de l'ordre de 1,46 et 3 $\text{M}\Omega.\text{cm}^2$ pour des concentrations 1 et 9,5 mmol.L^{-1} respectivement. De telles valeurs sont généralement considérées comme représentatives de bonnes propriétés barrières et donc d'une protection efficace contre la corrosion. L'efficacité atteint 99,99 % après 2 heures d'immersion dans le milieu corrosif contenant l'inhibiteur.

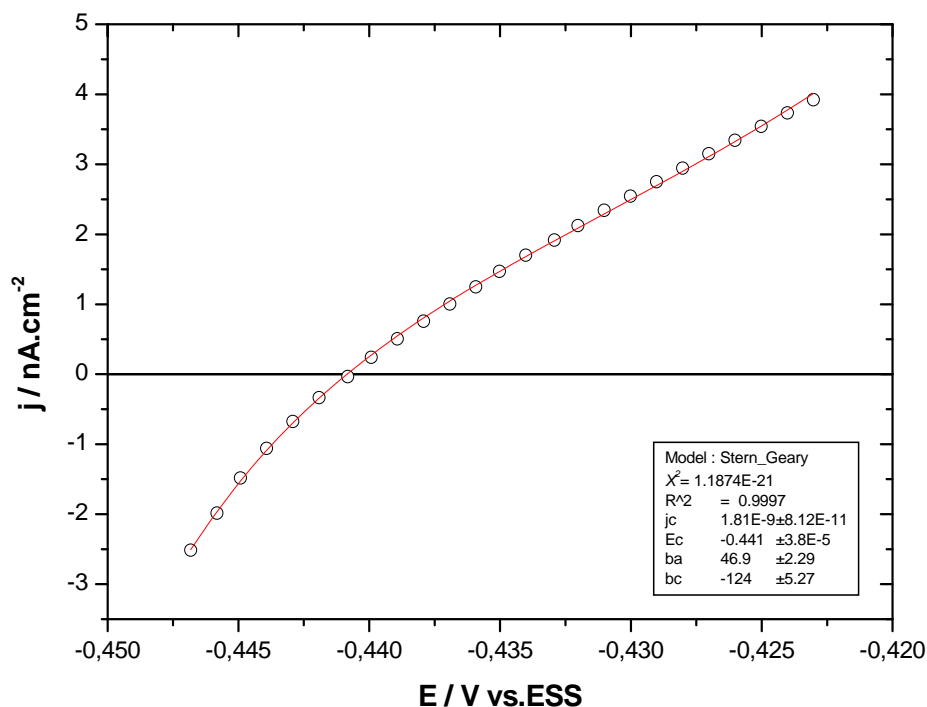


Figure VI-4 : Comparaison des données expérimentales des courbes E-j avec les résultats de la régression linéaire selon l'équation de Stern-Geary pour l'électrode du cuivre immergée dans Na_2SO_4 0,5 M en présence de 9,5 mmol.L^{-1} de BAMTB, $\Omega = 1000$ tpm

3- Spectroscopie d'impédance électrochimique

Les figures VI-5 et VI-6 présentent les diagrammes d'impédance en représentation de Nyquist et de Bode respectivement, tracées après 2 heures d'immersion en absence et en présence de BAMTB en milieu Na_2SO_4 0,5 M aéré. Les diagrammes d'impédance obtenus dans la solution sans inhibiteur sont présentés comme référence.

Le diagramme de Bode montre l'existence d'une seule constante de temps, qui se traduit par une seule boucle capacitive bien définie sur le diagramme de Nyquist. La valeur de la résistance de polarisation mesurée par extrapolation de la partie basse fréquence du diagramme est de l'ordre de 6,3 $\text{M}\Omega.\text{cm}^2$. Cette valeur élevée peut s'expliquer par un

épaississement du film. Ces résultats montrent que deux heures d'immersion est un temps très suffisant pour former un film protecteur.

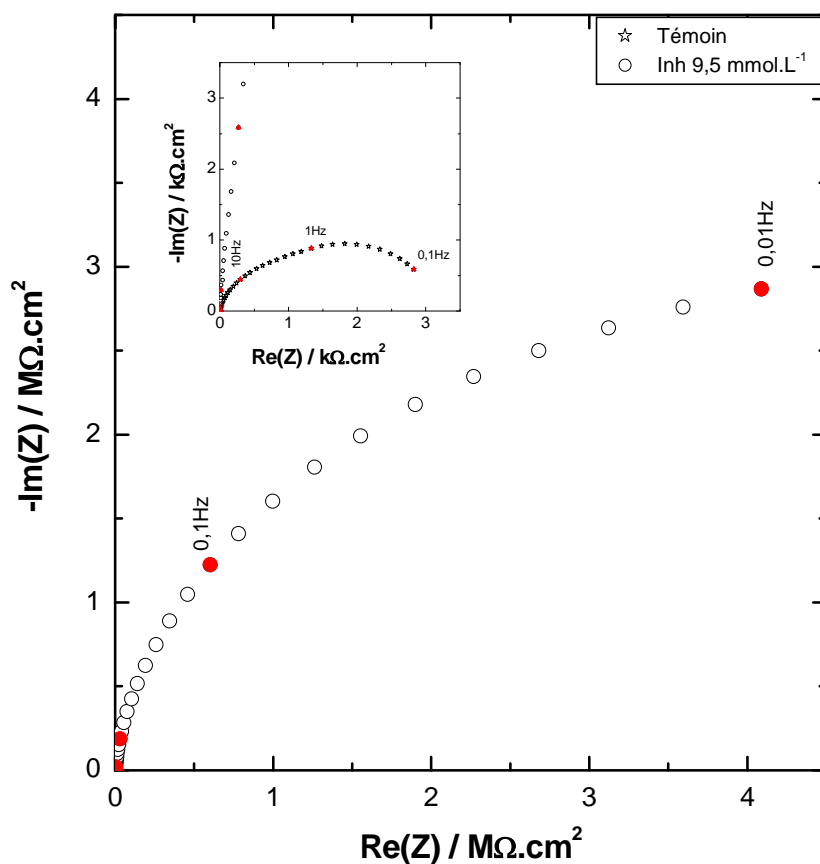


Figure VI-5 : Digrammes d'impédance en représentation de Nyquist d'une électrode de cuivre dans Na_2SO_4 0,5 M aéré après 2 heures d'immersion, en absence et en présence d'une concentration de $9,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ de BAMTB, $\Omega = 1000 \text{ tpm}$.

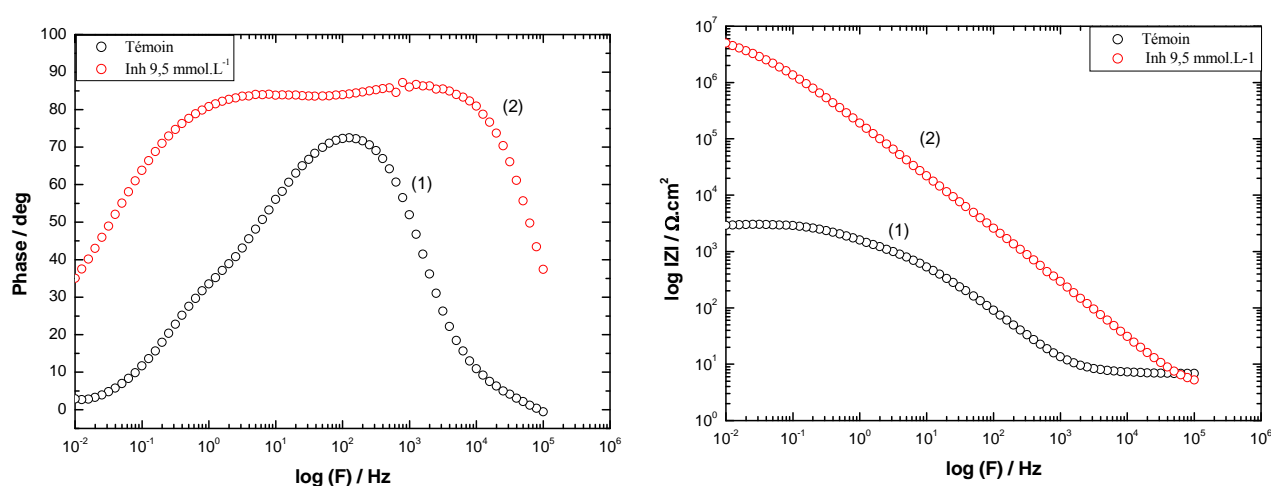


Figure VI-6 : Digrammes d'impédance en représentation de Bode d'une électrode de cuivre dans Na_2SO_4 0,5 M aéré après 2 heures d'immersion, en absence et en présence d'une concentration de $9,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ de BAMTB, $\Omega = 1000 \text{ tpm}$

4- Analyse du domaine HF du diagramme d'impédance

La figure VI-7 présente la variation du logarithme de la fréquence en fonction du logarithme de la partie imaginaire de l'impédance. Cette variation est caractérisée par une droite de pente égale à -0,97 (α proche de 1) ce qui correspond à une dispersion en fréquence due à la géométrie de l'électrode sur le domaine de fréquence allant de 25 KHz à 100 Hz.

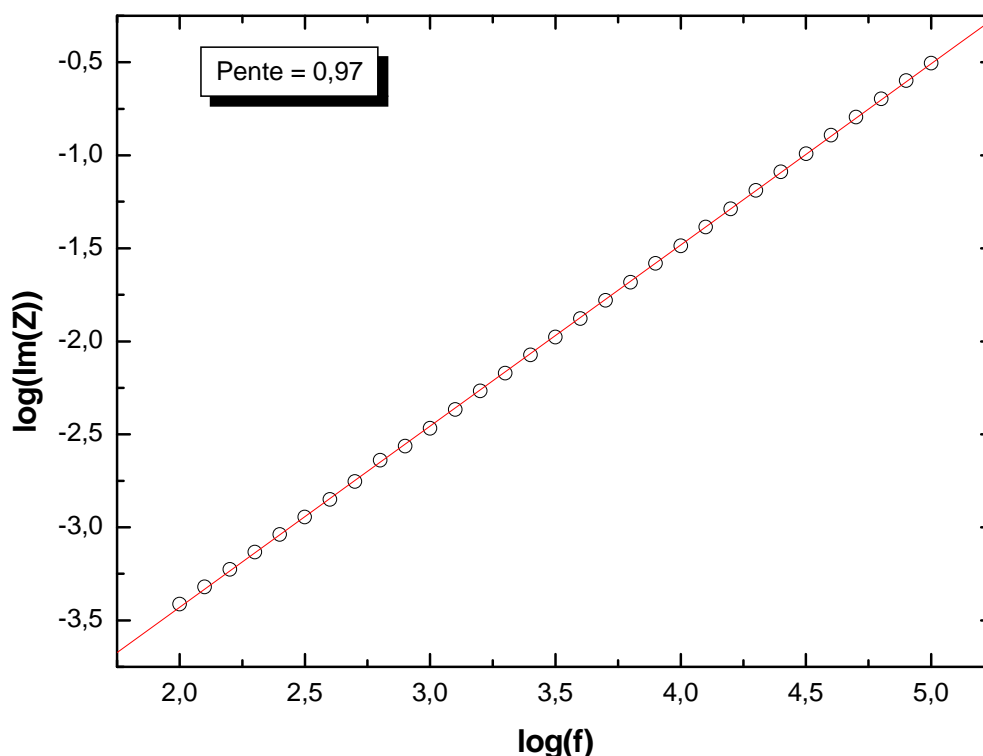


Figure VI-7 : Détermination de la valeur de α à partir de la partie HF du diagramme d'impédance de cuivre.

5- Influence du temps d'immersion sur l'inhibition de corrosion

La figure VI-8 représente les spectres d'impédance obtenus au potentiel de circuit ouvert pour différents temps d'immersion.

La valeur de la résistance de polarisation est la limite réelle de l'impédance lorsque la fréquence tend vers zéro. Compte-tenu de la difficulté d'extrapolation de la partie basse fréquence, nous nous sommes limités à examiner l'évolution de la résistance de polarisation en fonction du temps d'immersion.

Pour des temps d'immersion plus longs, la taille de la boucle capacitive augmente avec le temps, caractérisant la formation d'un film de plus en plus résistant à la dissolution active du cuivre. Une autre possibilité est que l'épaisseur du film soit telle que la cinétique de la réaction cathodique soit très ralentie. Cette évolution des diagrammes d'impédance dans le

temps confirme que l'inhibiteur n'agit pas seulement par une simple adsorption mais forme un film très protecteur à la surface du cuivre. Après 45 heures d'immersion, le système n'a toujours pas atteint un état stationnaire. Les résultats de la spectroscopie d'impédance électrochimique sont en bon accord avec les mesures stationnaires.

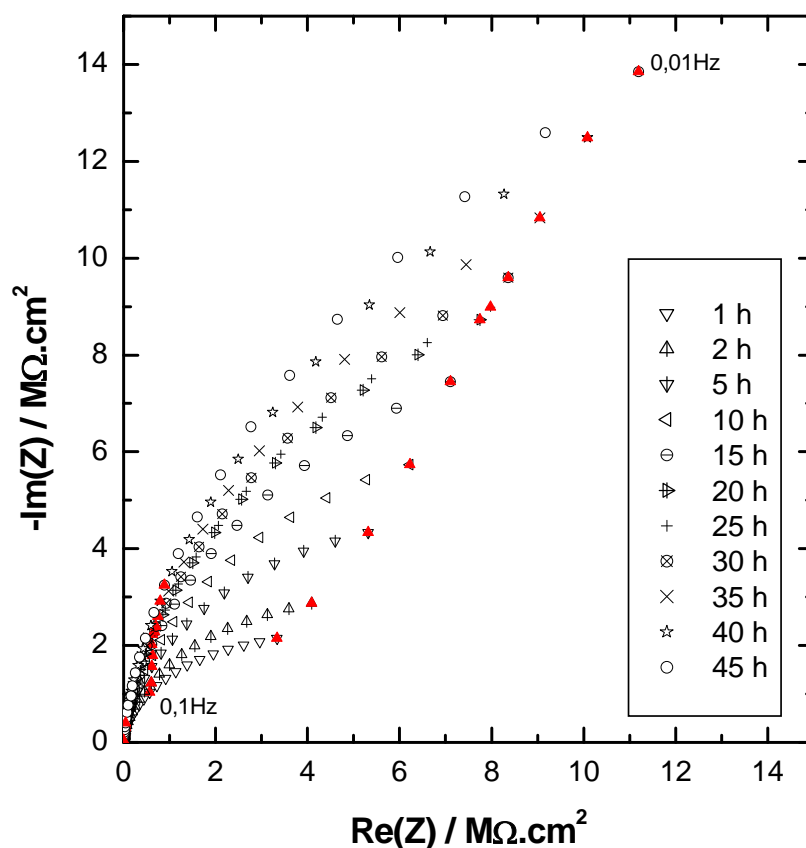


Figure VI-8 : Diagrammes d'impédance d'une électrode de cuivre dans Na_2SO_4 0,5 M aéré, en présence d'une concentration de $9,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ de l'inhibiteur pour différents temps d'immersion, $\Omega = 1000 \text{ tpm}$.

L'observation à l'œil nu de l'électrode après 45 heures d'immersion montre que la surface est exempte de tout produit de corrosion apparent. L'état de surface est relativement homogène et lisse.

6- Effet des ions iodures sur la corrosion du cuivre en milieu Na_2SO_4 0,5 M

Si l'utilisation de l'iodure de potassium a largement été citée dans la littérature dans l'inhibition de corrosion, leur utilisation pour le cuivre en milieu sulfate neutre n'a jamais été évoqué. Nous avons analysé par microscope électronique à balayage l'électrode de cuivre immergée dans une solution de Na_2SO_4 0,5 M en présence de 1 mmol.L^{-1} de KI.

Les observations MEB montrent que les cristaux sont beaucoup plus petits et couvrent presque la totalité de la surface du cuivre (figure VI-9).

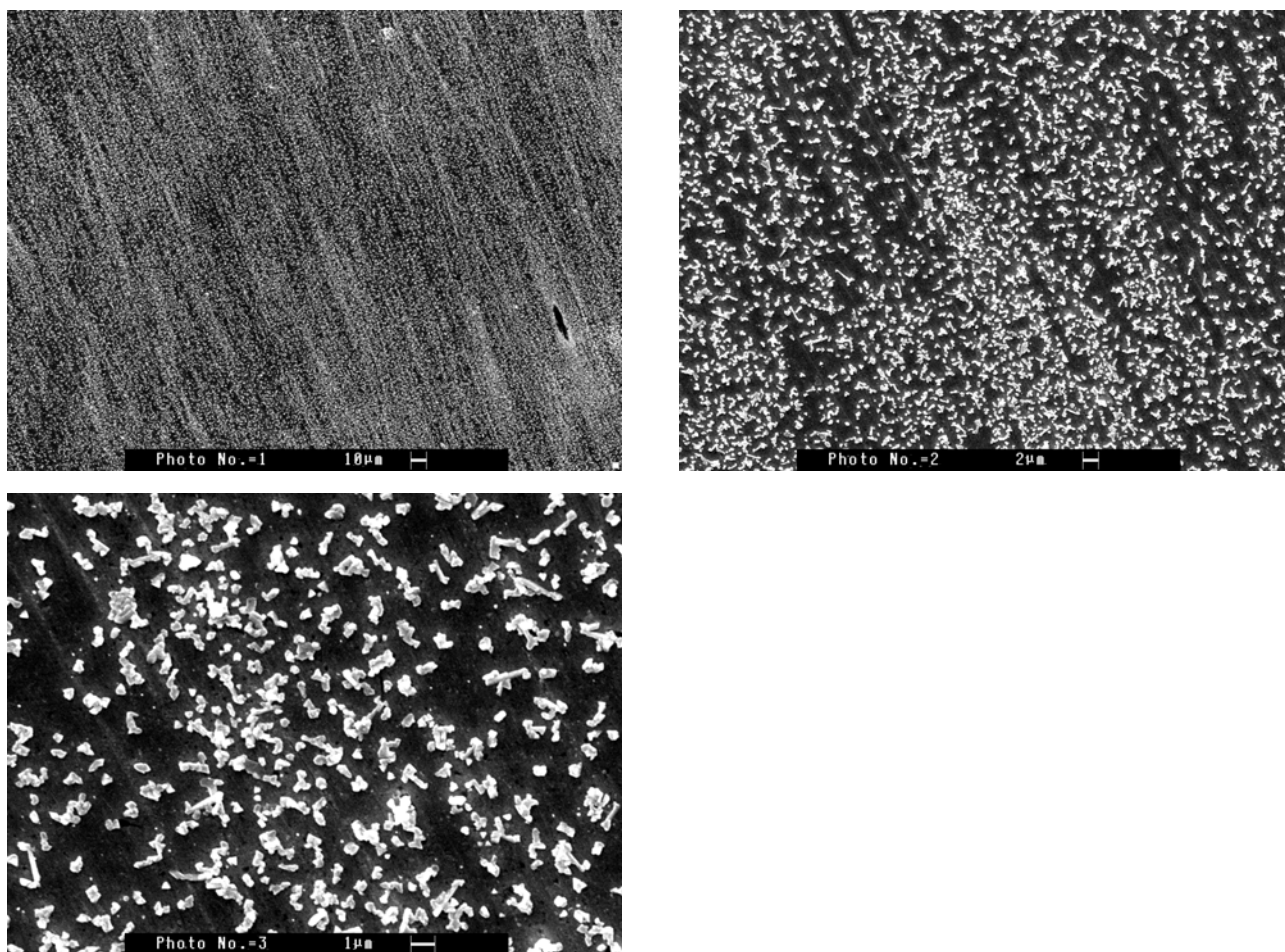


Figure VI-9 : Observations au MEB d'une électrode de cuivre après 15 heures d'immersion dans Na_2SO_4 0,5 M aéré en présence de 1 mmol.L^{-1} de KI à trois échelles différentes, $\Omega = 1000 \text{ tpm}$

L'analyse par EDS de l'électrode a permis de détecter l'iode et le cuivre avec des proportions différentes en fonction de la position de l'analyse (figure VI-10).

L'observation à l'œil nu de l'électrode montre que la surface est recouverte d'une couche noire de produits de corrosion.

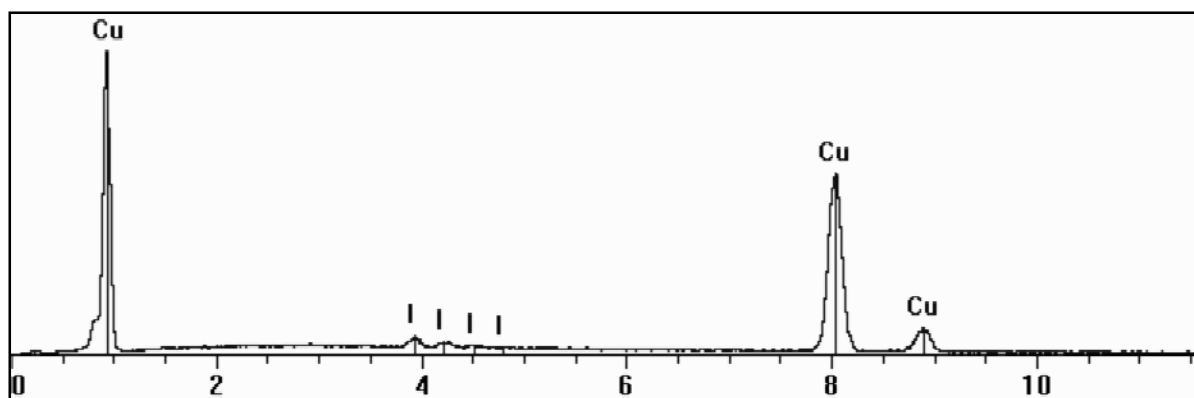


Figure VI-10 : Spectre EDS d'une électrode de cuivre après 15 heures d'immersion dans NaCl 3% aéré en présence de 1 mmol.L^{-1} de KI , $\Omega = 1000 \text{ tpm}$

7- Effet des ions iodures sur l'inhibition de corrosion

Dans le présent travail, nous nous sommes spécifiquement intéressés à l'étude de l'influence des ions iodure sur la corrosion du cuivre dans Na_2SO_4 0,5 M aéré en présence du BAMTB. L'étude par spectroscopie électrochimique a été effectuée après 2 heures d'immersion au potentiel de corrosion. Les résultats obtenus sont présentés sur les figures VI-11 et VI-12.

Le spectre d'impédance, en représentation de Nyquist, présente une seule boucle capacitive. Sur le diagramme de Bode, on observe une seule constante du temps et un élargissement de la phase que l'on attribue à la formation d'un film inhibiteur très protecteur. La résistance de polarisation est de l'ordre de $6,5 \text{ M}\Omega.\text{cm}^2$. Cette valeur est nettement plus élevée que celles obtenues avec d'autres inhibiteurs de corrosion du cuivre cités dans la littérature.

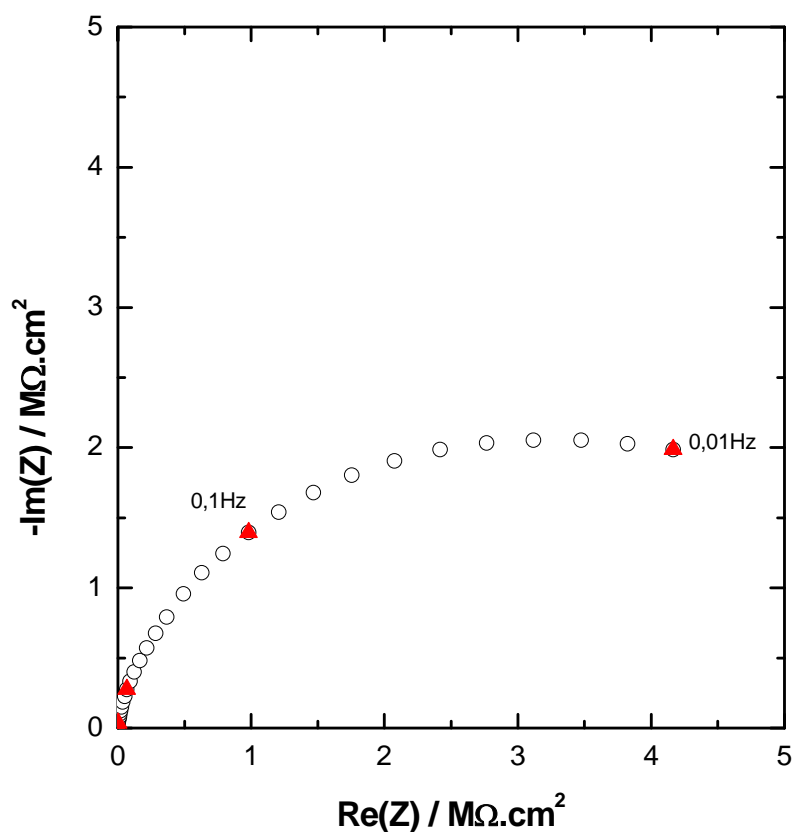


Figure VI-11 : Diagramme d'impédance en représentation de Nyquist d'une électrode de cuivre dans Na_2SO_4 0,5 M en présence de $9,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ de BAMTB et de 1 mmol.L^{-1} de KI, $\Omega = 1000 \text{ tpm}$.

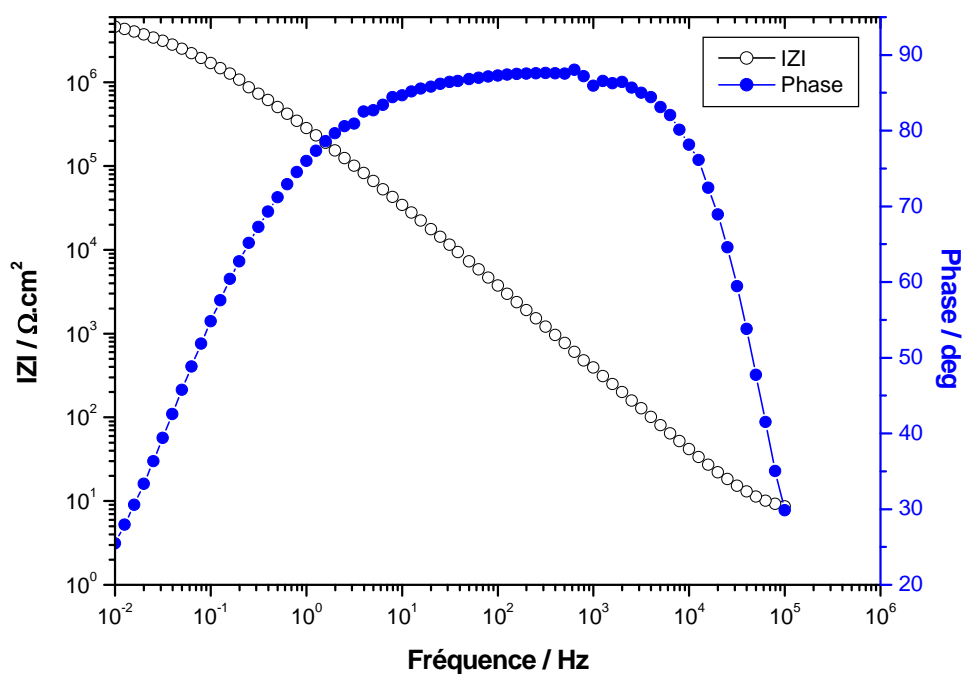


Figure VI-12 : Diagramme d'impédance en représentation de Bode d'une électrode de cuivre dans Na_2SO_4 0,5 M en présence de $9,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ de BAMTB et de 1 mmol.L^{-1} de KI, $\Omega = 1000 \text{ tpm}$.

8- Évolution des diagrammes d'impédance avec le temps d'immersion

La figure VI-13 montre les diagrammes d'impédance en représentation de Nyquist d'une électrode de cuivre à E_{corr} dans une solution Na_2SO_4 0,5 M en présence d'une concentration de 1 mmol.L^{-1} de KI et $9,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ de BAMTB. L'allure des spectres est relativement similaire. Cependant, le domaine BF de la boucle capacitive est moins bien défini et il est difficile d'estimer la résistance de polarisation. Là encore, l'allure des diagrammes est analogue à celle observée pour des surfaces recouvertes par un film de peinture.

L'analyse de ces diagrammes permet de constater que l'addition de KI s'accompagne d'une nette augmentation de la résistance de polarisation pour les longues durées d'immersion. Ce résultat met en évidence l'effet de synergie entre le BAMTB et les ions iodures I^- . Cet effet est attribué à la modification du processus réactionnel dû à la formation d'un film très protecteur à la surface de l'électrode plutôt qu'à une simple adsorption sur des sites actifs.

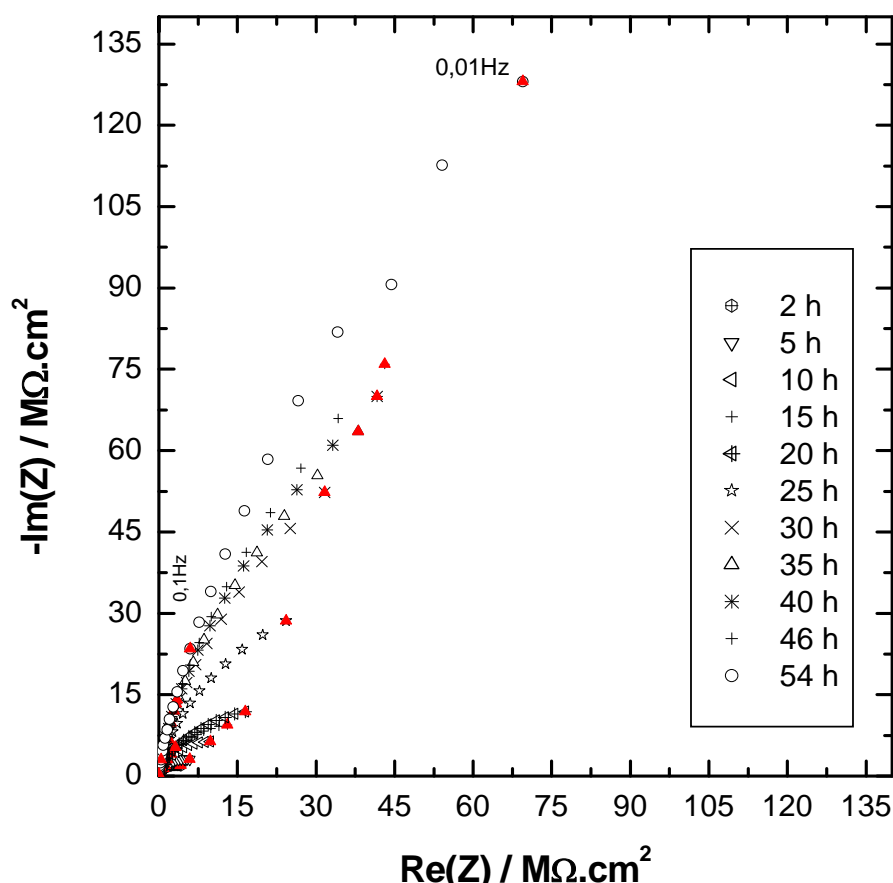


Figure VI-13 : Évolution temporelle des diagrammes d'impédance d'une électrode de cuivre dans Na_2SO_4 0,5 M en présence de $9,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ de BAMTB et pour une concentration de KI : 1 mmol.L^{-1} , $\Omega = 1000 \text{ tpm}$.

De plus, la surface de l'électrode ne présente aucune trace de corrosion après 46 heures d'immersion. Il est intéressant de noter que l'addition de l'inhibiteur modifie l'aspect de l'électrode. L'état de surface de l'électrode à l'issue de ces expériences apparaît comme étant relativement doré et brillant.

9- Analyse du domaine HF du diagramme d'impédance

L'examen du logarithme de la partie imaginaire en fonction du logarithme de la fréquence d'une électrode de cuivre immergée 46 heures dans Na_2SO_4 0,5 M aéré en présence de $9,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ de BAMTB et de 1 mmol.L^{-1} de KI montre que le domaine des hautes fréquences est caractérisé par une pente de -0,98 proche de -1 (figure VI-14). Elle peut être considérée comme une capacité pure, ce qui peut se traduire physiquement par la formation d'un film homogène à la surface de l'électrode.

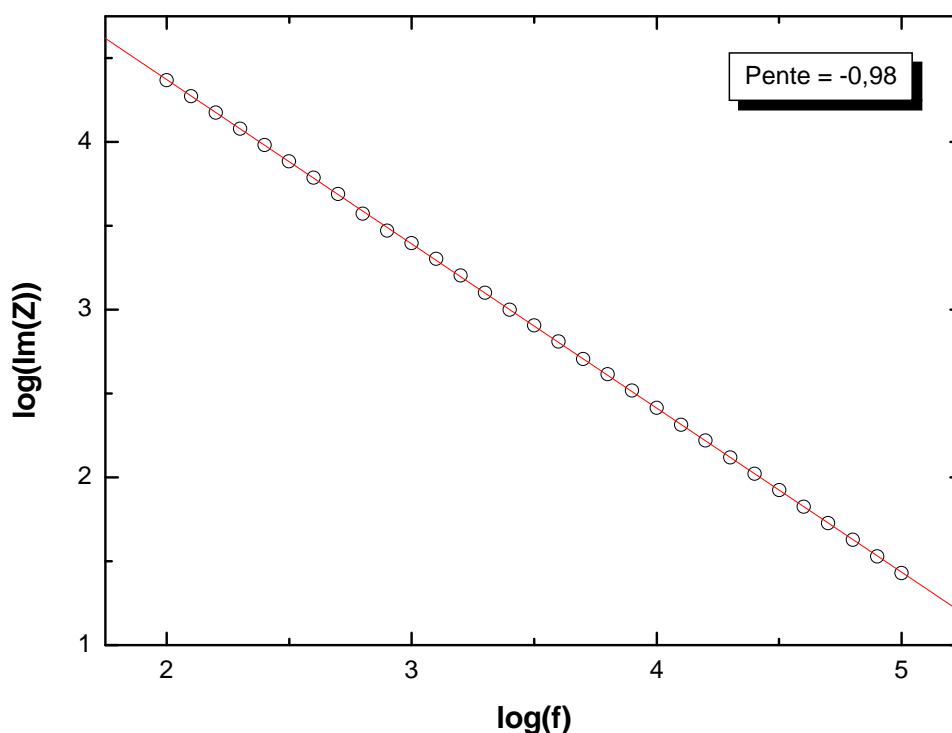


Figure VI-14 : Détermination de α pour caractériser la boucle capacitive de la partie hautes fréquences

L'observation au microscope électronique à balayage d'une électrode de cuivre immergée 64 heures dans une solution de Na_2SO_4 0,5 M en présence de 1 mmol.L^{-1} et $9,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ de BAMTB montre la présence d'un film recouvrant la surface.

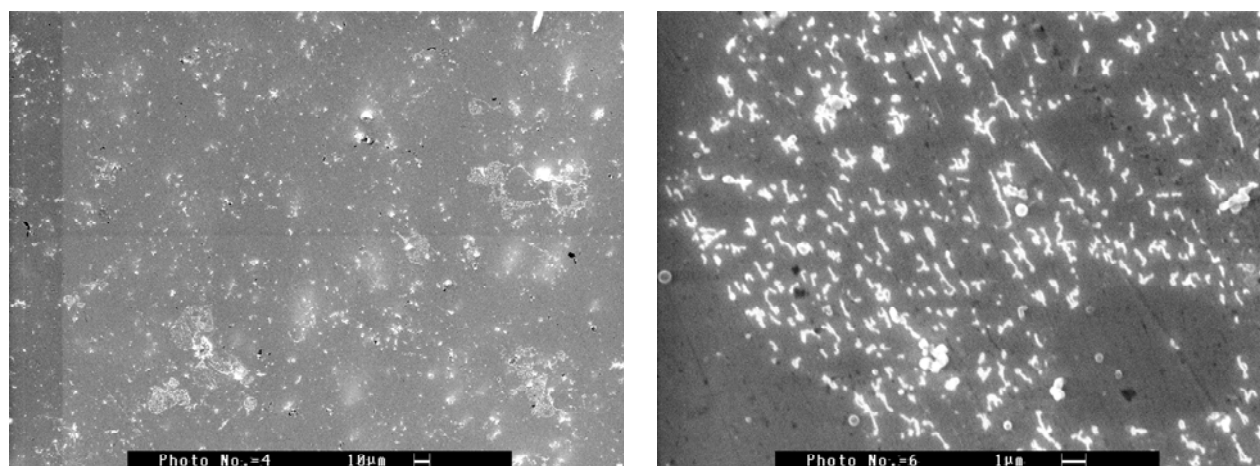


Figure VI-15 : Observations en MEB d'une électrode de cuivre après 64 heures d'immersion dans Na_2SO_4 0,5 M aéré en présence de 1 mmol.L^{-1} de KI et $9,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ de BAMTB, $\Omega = 1000 \text{ tpm}$

L'analyse EDS révèle la présence de soufre et la disparition des pics de l'iode de façon analogue à ce qui a été observé précédemment sur une électrode de cuivre immergée dans une solution de NaCl 3 % en présence de $8,9 \text{ mmol.L}^{-1}$ de BAMTB et de 1 mmol.L^{-1} de KI

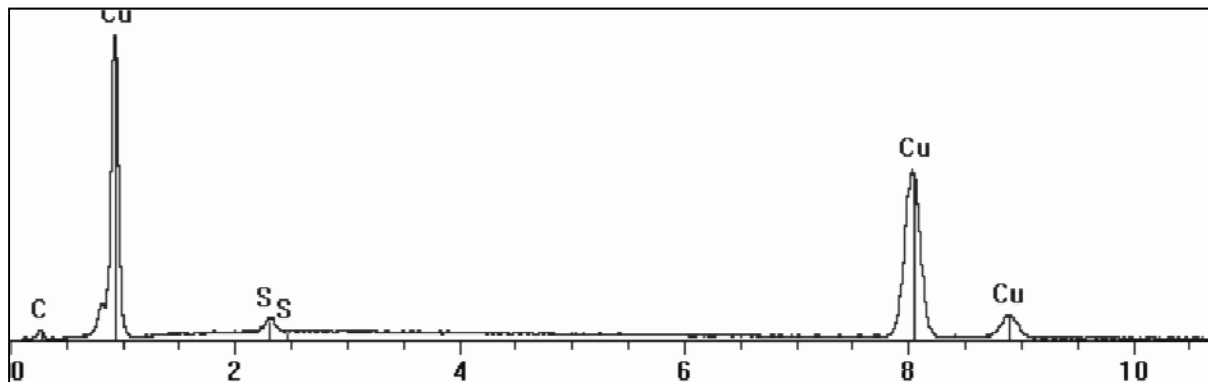


Figure VI-16 : EDS d'une électrode de cuivre après 64 heures d'immersion dans Na_2SO_4 0,5 M aéré en présence de 1 mmol.L^{-1} de KI et $9,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ de BAMTB, $\Omega = 1000 \text{ tpm}$

10- Essais d'immersion de longue durée dans le milieu corrosif seul

Afin d'étudier la performance du film inhibiteur formé sur la surface du cuivre à long terme, la résistance à la corrosion du cuivre en milieu Na_2SO_4 0,5 M seul a été suivie par impédance électrochimique après formation initiale d'un film protecteur à la surface du cuivre. On constate que le film formé est capable de bloquer l'infiltration de l'électrolyte et donc, permet d'assurer une protection durable de cuivre, jusqu'à au moins 123 heures.

L'observation de l'électrode à l'œil nu montre que la surface du cuivre n'est pas corrodée après la mesure d'impédance dans le milieu corrosif. Ce résultat confirme ceux précédents et montre que le film inhibiteur garde son caractère protecteur.

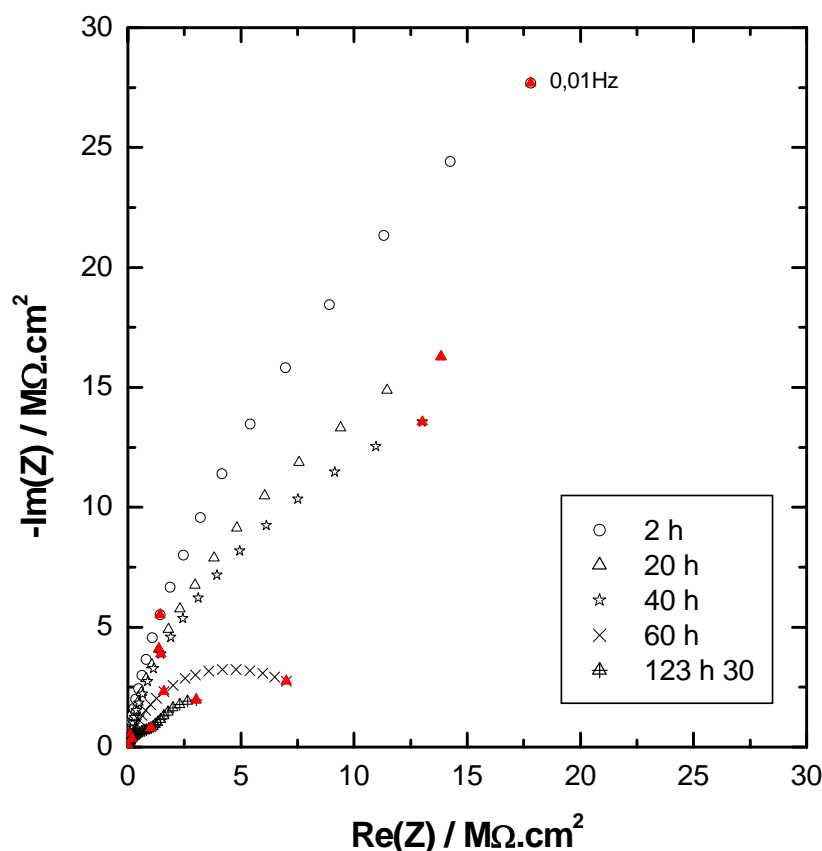


Figure VI-17 : Évolution temporelle des diagrammes d'impédance d'une électrode de cuivre dans Na_2SO_4 0,5 M seul, $\Omega = 1000$ tpm.

11- Étude de l'inhibition de la corrosion du cuivre sur une surface décapée

La surface est traitée chimiquement de la façon analogue à ce qui a été décrit lors de l'analyse en milieu chlorure : l'électrode dont la surface a été polie avec le papier abrasif 4000 est plongée dans l'acide nitrique concentré (7 M) pendant 20 s. Elle est ensuite rincée à l'éthanol puis avec de l'eau désionisée puis séchée à l'air. L'acide nitrique est un oxydant puissant qui permet la dissolution des dépôts de surface.

L'étude a été réalisée par spectroscopie d'impédance électrochimie. Les diagrammes d'impédance électrochimiques en représentation de Nyquist présentent une seule boucle capacitive aplatie sur l'axe des réels, quelque soit le temps d'immersion. Celle-ci caractérise l'effet du film inhibiteur. La résistance de polarisation augmente d'un facteur environ 4 après 48 heures d'immersion. Il faut aussi noté que le comportement basse fréquence observé pour

les temps d'immersion courts sont caractéristiques d'un état qui n'est pas parfaitement stationnaire.

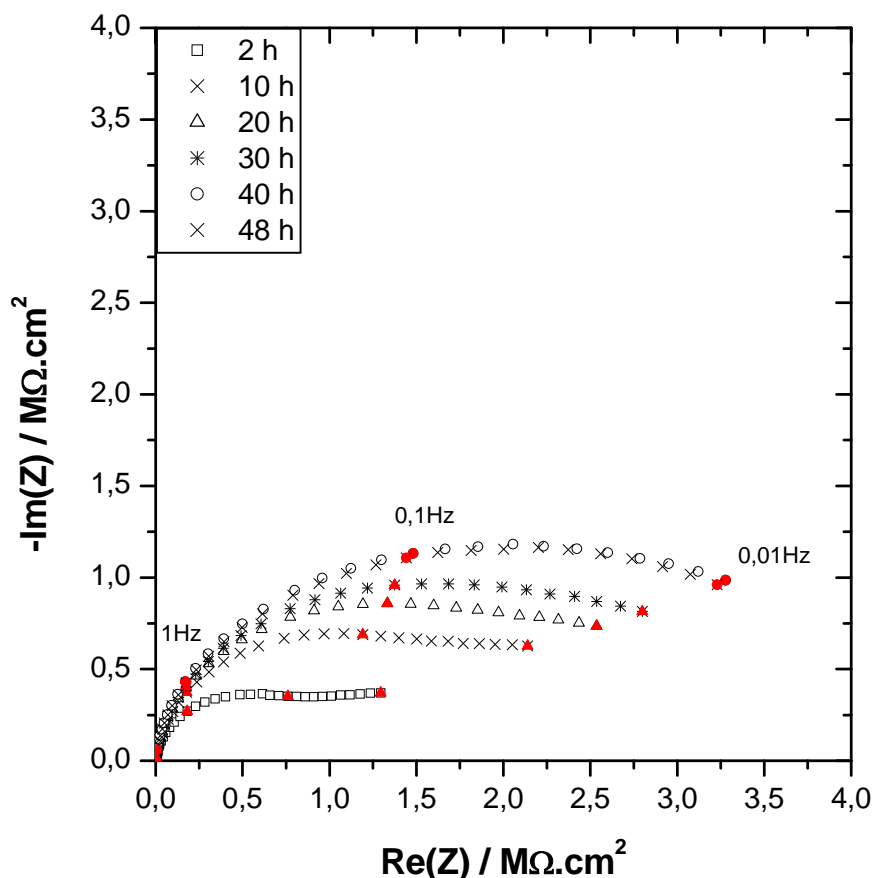


Figure VI-18 : Diagrammes d'impédance en représentation de Nyquist de l'électrode de cuivre décapée et immergée à différents temps d'immersion dans une solution aérée de Na_2SO_4 0,5 M en présence de $9,5 \text{ mmol.L}^{-1}$ d'inhibiteur, $\Omega = 1000 \text{ tpm}$

12- Étude de la performance du film inhibiteur

Après 48 heures d'immersion d'une électrode de cuivre décapée dans Na_2SO_4 0,5 M contenant l'inhibiteur, l'électrode a été transférée dans une solution aérée de Na_2SO_4 0,5 M seul pendant 65 heures. La performance du film a été étudiée par spectroscopie d'impédance électrochimique.

À partir des résultats obtenus, il est très difficile d'extrapoler correctement la valeur de la résistance de polarisation de la réaction électrochimique. Cependant, on peut conclure le film formé sur la surface garde son pouvoir protecteur jusqu'à au moins 65 heures (temps de l'essai) dans le milieu corrosif car la forme et l'amplitude des diagrammes évoluent peu sur le domaine de fréquences considéré.

Il faut souligner que les surfaces traitées chimiquement par HNO_3 et celles polies ont des comportements semblables.

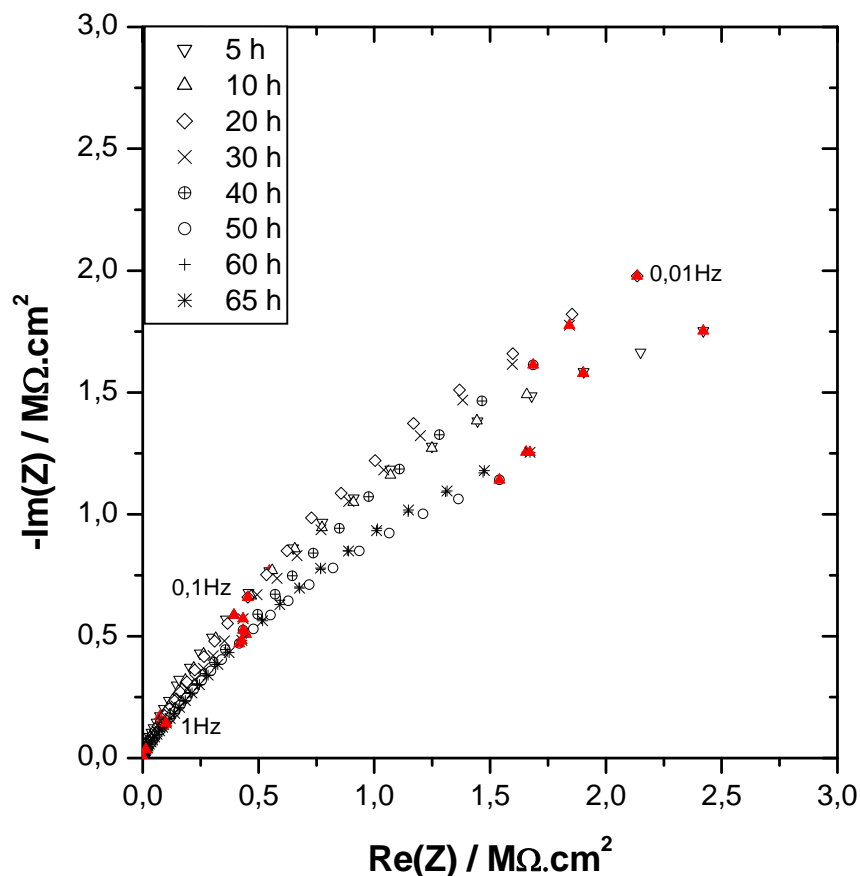


Figure VI-19 : Diagrammes d'impédance en représentation de Nyquist de l'électrode de cuivre décapée et immergée à différents temps d'immersion dans une solution aérée de Na_2SO_4 0,5 M, $\Omega = 1000$ tpm

La figure VI-20 présente l'analyse par microscope électronique à balayage d'une électrode de cuivre immergée 65 heures dans le milieu corrosif. La surface est stratifiée à cause de l'attaque de l'électrode avec l'acide nitrique. L'observation à l'œil nu de cette électrode montre que cette dernière est exempte de produits de corrosion.

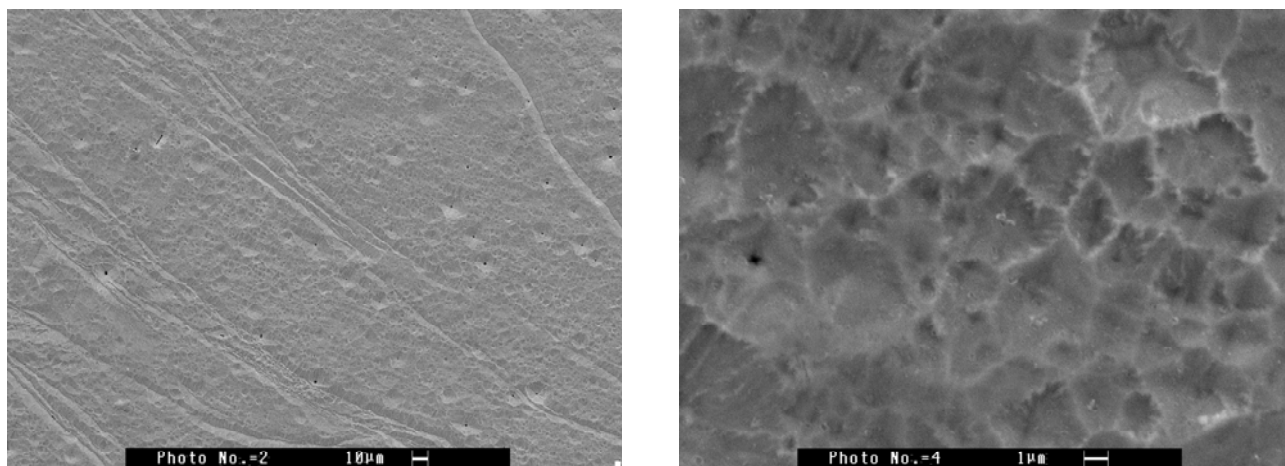


Figure VI-20 : Observations au MEB d'une électrode de cuivre après transfert pendant 65 heures dans le milieu corrosif, $\Omega = 1000$ tpm.

L'analyse EDS révèle la présence de soufre (figure VI-21) ce qui confirme que la surface est toujours protégée par un film inhibiteur. Le BAMTB est capable de complexer avec le cuivre(I) via l'atome de soufre en formant un chélate stable et protecteur qui bloque l'action des espèces agressives de la solution Na_2SO_4 .

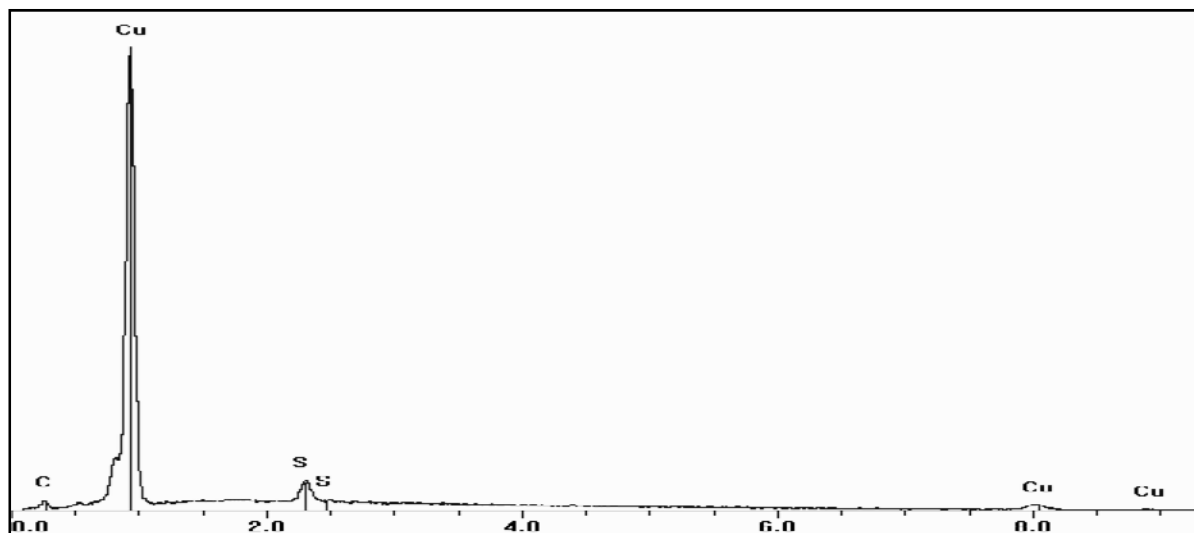


Figure VI-21 : Analyse EDS d'une électrode de cuivre après transfert pendant 65 heures dans le milieu corrosif, $\Omega = 1000$ tpm.

Le spectre Raman présente les bandes caractéristiques de l'inhibiteur (figure VI-22). La bande située à 685 cm^{-1} peut être attribuée aux liaisons C-S-Cu, les autres bandes sont identiques à celles décrites dans les parties précédentes.

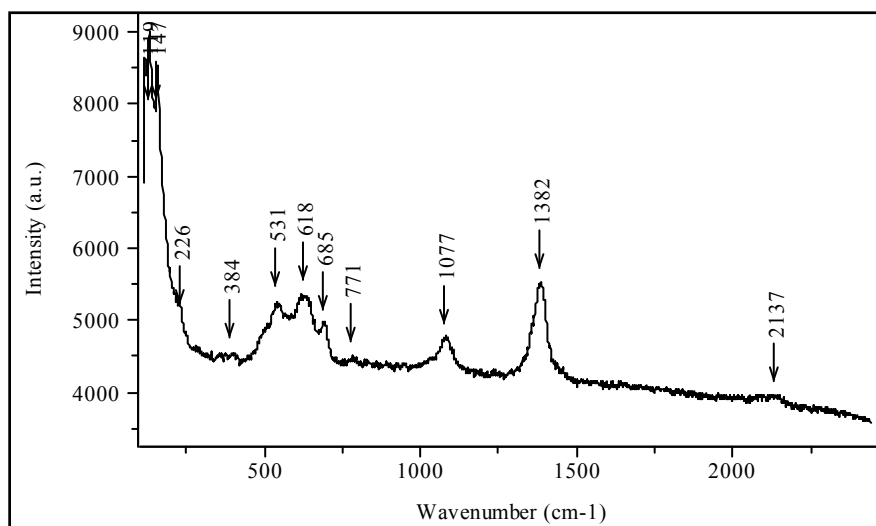


Figure VI-22 : Spectre Raman d'une électrode de cuivre après transfert pendant 65 heures dans le milieu corrosif, $\Omega = 1000\text{ tpm}$.

13- Conclusion

Le film de BAMTB obtenu en milieu sulfate présente les mêmes caractéristiques morphologiques que celui obtenu en milieu chlorure. La présence de BAMTB a été décelée en utilisant la spectroscopie Raman et la spectroscopie de photoélectrons X et en se basant sur le signal caractéristique de l'atome de soufre. Nous avons pu montrer par une étude électrochimique que ce film offre une excellente protection en milieux NaCl 3% et Na_2SO_4 0,5 M. L'addition des ions iodure a apporté une amélioration significative de la résistance de polarisation. En présence d'inhibiteur, aucun développement de paratacamite, de CuCl ou de CuCl_2 n'a été observé, puisque le chlore n'est pas détecté par analyse EDS.

L'analyse sur la partie hautes fréquences a mis en évidence la présence d'une capacité pure (α proche de 1).

Conclusion générale

L'objectif de notre travail a été d'étudier les propriétés d'une nouvelle molécule inhibitrice de corrosion de cuivre en milieux chlorure et sulfate neutres, le bis-(4-amino-5-mercapto-1,2,4-triazol-3-yl)butane (noté BAMTB). L'étude a été menée à l'aide des techniques stationnaires et transitoires. La caractérisation du film inhibiteur a été réalisée au moyen d'un microscope électronique à balayage couplé à l'analyse EDS, la spectroscopie Raman et la spectroscopie de photoélectrons X.

Dans un premier temps, nous avons étudié le comportement électrochimique d'une électrode tournante de cuivre dans des solutions aérée et désaérée de NaCl 3% et une solution aérée de Na₂SO₄ 0,5 M. L'étude a montré un comportement similaire dans les deux milieux. Au potentiel de corrosion, une couche d'oxyde de cuivre Cu₂O se forme à la surface. L'épaisseur de cette couche augmente avec le temps et une couche d'oxyde CuO commence à se développer au-dessus de Cu₂O. L'effet du temps d'immersion entraîne la formation des espèces plus oxydantes poreuses et moins protectrices. L'étude de la corrosion de cuivre en présence de KI a montré un comportement différent, en comparaison avec le milieu NaCl 3 % seul. L'iodure de potassium inhibe complètement la formation de couche d'oxyde protectrice à la surface de l'électrode et le cuivre se trouve totalement exposé au milieu agressif. Les ions iodure modifient donc la réaction de dissolution de cuivre.

La deuxième partie de notre travail a consisté à étudier l'effet inhibiteur de BAMTB. Les courbes potentiodynamiques ont montré l'efficacité du BAMTB pour inhiber la dissolution active du cuivre ainsi que la réaction de réduction de l'oxygène en milieux chlorure et sulfate neutres. L'effet de la concentration de l'inhibiteur, du temps d'immersion, du pH et de la présence de KI a été exploré à l'aide d'une électrode tournante à disque à 1000 tpm. L'efficacité inhibitrice du BAMTB dans les deux milieux croît avec sa concentration et avec le temps d'immersion. Elle est égale à 99.99 % pour les premières heures d'immersion. Cela a été expliqué par la grande affinité du soufre par rapport au cuivre. Nous avons étudié l'efficacité inhibitrice de BAMTB en présence de l'iodure de potassium (KI). Les résultats obtenus montrent que la présence de KI dans la solution de BAMTB crée un effet de synergie pour la formation du film à la surface du cuivre. Le maximum de synergie est observé pour une concentration de KI égale à 1 mmol.L⁻¹ et toute augmentation ultérieure de la concentration de KI est accompagnée par une diminution de la valeur de l'efficacité inhibitrice. D'autre part, nous avons étudié l'efficacité inhibitrice de cette molécule sur une surface de cuivre décapée. Le film formé est adhérent et imperméable à la diffusion moléculaire ou ionique. Le BAMTB agit comme un inhibiteur mixte quelque soit l'état de surface et pour les deux milieux étudiés. Aucune dégradation n'a été observée après quatre

jours d'immersion dans les deux milieux corrosifs. Des analyses de surface (microscopie électronique à balayage, spectroscopie Raman et spectroscopie de photoélectrons X) nous ont permis de déterminer le mode d'action du BAMTB avec la surface métallique. Il résulte de la formation d'un film polymérique du type $[\text{Cu(I)BAMTB}]$ insoluble et hautement protecteur, qui bloque l'accès des espèces agressives aux sites actifs de l'électrode. La comparaison entre les propriétés protectrices du film formé avec le benzotriazole et celui de BAMTB a montré que le film formé avec le BAMTB est plus résistant à la corrosion que celui formé par le BTA. Le ligand BAMTB est le meilleur inhibiteur du cuivre en milieux NaCl 3% et Na_2SO_4 0,5 M.

À titre exploratoire, des mesures d'impédance électrochimiques ont été effectuées sur une électrode de bronze dans NaCl 3% en absence et en présence de BAMTB. Elles ont montré une efficacité très satisfaisante (figure 1 et 2).

Ces résultats sont très encourageants pour la poursuite de ce travail en l'étendant à l'étude d'alliages de cuivre à savoir les bronzes, les laitons et les cupronickels.

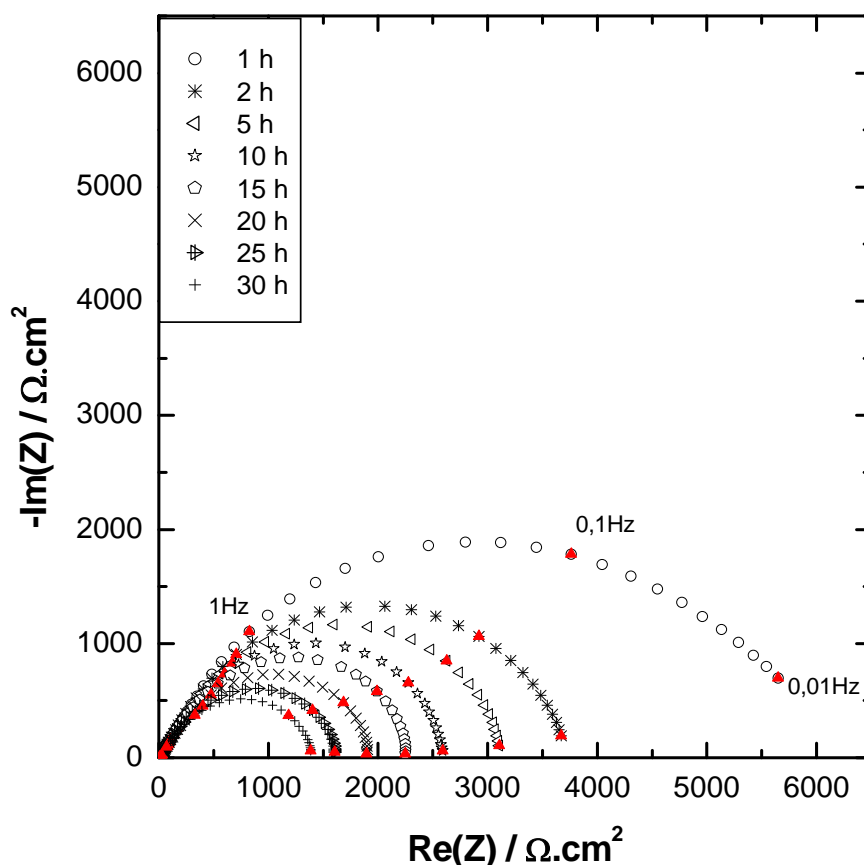


Figure 1 : Diagrammes d'impédance en représentation de Nyquist d'une électrode de bronze dans NaCl 3% à différent temps d'immersion, $\Omega = 1000$ tpm.

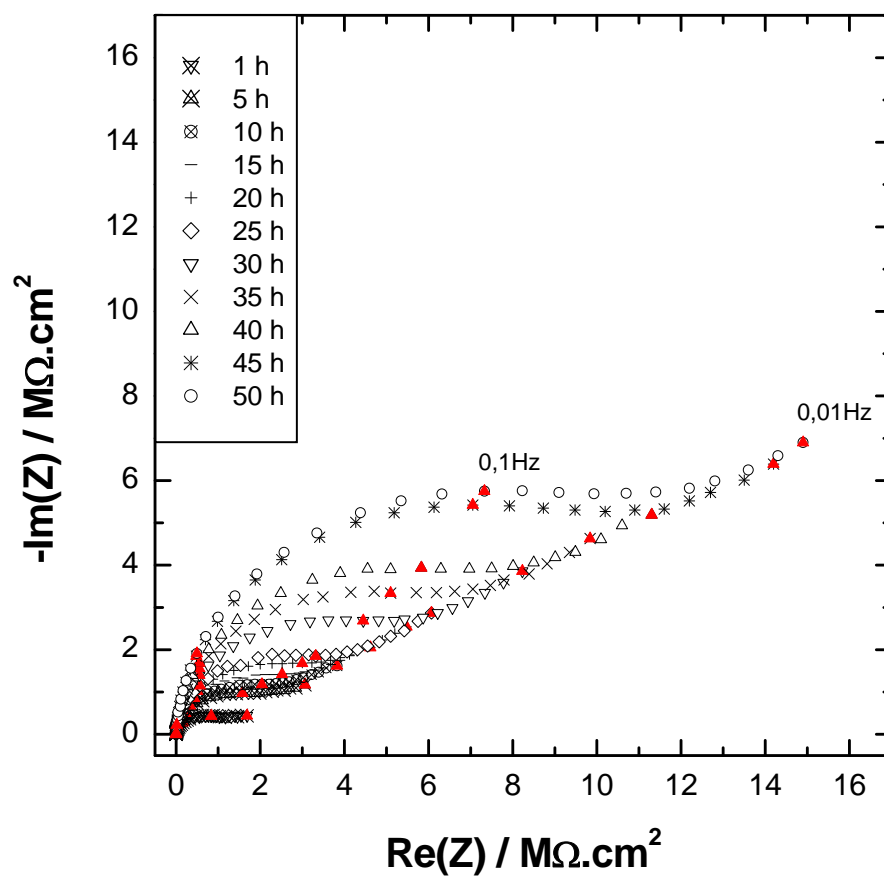


Figure 2 : Diagrammes d'impédance en représentation de Nyquist d'une électrode de bronze dans NaCl 3%+8,9 mmol.L⁻¹ à différent temps d'immersion, $\Omega = 1000$ tpm.

Références bibliographiques

- [1] Z. Khiati, A. A. Othman, M. Sanchez-Moreno, M.-C. Bernard, S. Joiret, E. M. M. Sutter, V. Vivier, *Corrosion Science*, 93 (2011) 3092.
- [2] M. Pourbaix, *Atlas d'équilibres électrochimiques*, éditions Gauthiers-Villars, 1963.
- [3] M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria*, p. 386, Pergamon Press, Oxford (1966).
- [4] H. H. Strehblow, B. Titze, *Electrochimica Acta*, 25 (1980) 839.
- [5] U. Collisi, H. H. Strehblow, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 210 (1986) 213.
- [6] G. Bianchi, P. Longhi, *Corrosion Science*, 13 (1973) 853.
- [7] F. Dabosi, G. Beranger, B. Baroux, *Corrosion localisée*, les Editions de physique, 1994.
- [8] G. Kear, B. D. Barker, F. C. Walsh, *Corrosion Science*, 46 (2004) 109.
- [9] G. D. Bengough, R. M. Jones, R. Pirret, *Journal of the Institute of Metals*, 23 (1920) 65.
- [10] C. Deslouis, B. Tribollet, G. Mengoli, M. Musiani, *Journal of Applied Electrochemistry*, 18 (1988) 374.
- [11] J. Kruger, *Journal of Electrochemical Society*, 106 (1959) 847.
- [12] B. Miller, M. I. Bellavance, *Journal of Electrochemical Society*, 119 (1972) 1510.
- [13] A. Moreau, J. P. Frayet, F. Del, Rey, R. Pointeau, *Ibid*, 27 (1982) 1281.
- [14] G. Killinççeker, H. Galip, *Materials Chemistry Physics*, 110 (2008) 380.
- [15] J. Kruger, *Journal of Electrochemical Society*, 108 (1961) 503.
- [16] D. J. G. Ives, A. E. Rawson, *Journal of Electrochemical Society*, 109 (1962) 447.
- [17] D. J. G. Ives, A. E. Rawson, *Journal of Electrochemical Society*, 109 (1962) 462.
- [18] L. H. Jenkins, J. O. Stiegler, *Journal of Electrochemical Society*, 109 (1962) 467.
- [19] J. Kruger, J. P. Calvert, *Journal of Electrochemical Society*, 111 (1964) 1083.
- [20] W. D. Djorndahl, K. Nobe, *Corrosion*, 40 (1984) 82.
- [21] L. D. Hulett, F. W. Young, *Journal of Electrochemical Society*, 113 (1966) 410.
- [22] C. E. Guthrow, G. T. Miller, *Journal of Electrochemical Society*, 113 (1966) 415.

-
- [23] R. W. Topham, G. T. Miller, *Journal of Electrochemical Society*, 113 (1966) 421.
 - [24] A. Damjanovic, T. H. V. Setty, J. O'M. Bockris, *Journal of Electrochemical Society*, 113 (1966) 429.
 - [25] G. Poling, *Journal of Electrochemical Society*, 116 (1969) 958.
 - [26] G. Faïta, G. Fiori, D. Salvatore, *Corrosion Science*, 15 (1975) 383.
 - [27] A. Le Gal La Salle-Molin “ *Corrosion, passivation et protection du cuivre en solutions aqueuses* ” Thèse de doctorat de l’université Paris VI, 1991.
 - [28] B. Millet “ *Etude électrochimique et photoélectrochimique de couches d’oxydes de cuivre semi-conductrices. Rôle d’un inhibiteur de corrosion du cuivre* ” Thèse de doctorat de l’université Paris VI, 1994.
 - [29] B. Millet, C. Fiaud, C. Hinnen, E. M. M. Sutter, *Corrosion Science*, 37 (1995) 1903.
 - [30] L. Bacarella, J. C. Griess, *Journal of Electrochemical Society*, 120 (1973) 459.
 - [31] C. H. Bonfiglio, H. C. Albaya, O. A. Cobo, *Corrosion Science*, 13 (1973) 717.
 - [32] L. Brossard, *Journal of Electrochemical Society*, 130 (1983) 403.
 - [33] R. L. Brossard, *Journal of Electrochemical Society*, 130 (1983) 1109.
 - [34] B. Tribollet, J. Newman, *Journal of Electrochemical Society*, 131 (1984) 2780.
 - [35] H. P. Dhar, R. E. White, G. Burnell, L. R. Cornwell, R. B. Griffin, R. Darby, *Corrosion-NACE*, 4 (1985) 317.
 - [36] R. J. K. Wood, S. P. Hutton, D. J. Schiffain, *Corrosion Science*, 30 (1990) 1177.
 - [37] E. Kremer, D. S. Azambuja, *Journal of Brazilian Chemical Society*, 8 (1997) 165.
 - [38] A. H. Taylor, *Journal of Electrochemical Society*, 118 (1971) 854.
 - [39] G. Bianchi, G. Fiori, P. Longhi, F. Mazza, *Corrosion-NACE*, 34 (1978) 396.
 - [40] P. A. Lush, M. J. Carr, *Corrosion Science*, 19 (1979) 1079.
 - [41] M. Braun, K. Nobe, *Journal of Electrochemical Society*, 126 (1979) 1666.
 - [42] S. R. de Sanchez, D. J. Schiffrin, *Corrosion Science*, 22 (1982) 585.
 - [43] W. H. Smyrl, *Journal of Electrochemical Society*, 132 (1985) 1556.
 - [44] F. B. Mansfeld, G. Liu, H. Xiao, C. H. Tsai, B. J. Little, *Corrosion Science* 36 (1994) 2063.
 - [45] A. V. Benedetti, P. T. A. Sumodjo, K. Nobe, P. L. Cabot, W. G. Proud, *Electrochimica Acta*, 40 (1995) 2657.
 - [46] R. K. Flatt, P. A. Brook, *Corrosion Science*, 11 (1971) 185.
-

- [47] C. H. Bonfigilio, H. C. Albaya, O. A. Cobo, *Corrosion Science*, 13 (1973) 717.
- [48] M. E. Walton, P. A. Brook, *Corrosion Science*, 17 (1977) 317.
- [49] A. Moreau, *Electrochimica Acta*, 26 (1981) 1609.
- [50] H. P. Lee, K. Nobe, A. J. Pearlstein, *Journal of Electrochemical Society*, 132 (1985) 1031.
- [51] H.P. Lee, K. Nobe, *Journal of Electrochemical Society*, 133 (1986) 2035.
- [52] C. Deslouis, O. R. Mattos, M. M. Musiani, B. Tribollet, *Electrochimica Acta*, 38 (1993) 2781.
- [53] F. King, M. J. Quin, C. D. Litke, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 385 (1995) 45.
- [54] E. D'Elia, O. E. Barcia, O. R. Mattos, N. Pébère, B. Tribollet, *Journal of Electrochemical Society*, 143 (1996) 961.
- [55] J. Crousier, L. Pardessus, J. -P. Crousier, *Electrochimica Acta*, 33 (1988) 1039.
- [56] O. E. Barcia, O. R. Mattos, N. Pebere, B. Tribollet, *Journal of Electrochemical Society*, 140 (1993) 2825.
- [57] B. Yuan, C. Wang, L. Li, S. Chen, *Electrochemistry communications*, 11 (2009) 1373.
- [58] A. El-Warraky, H. A. El-Shayeb, E. M. Sherif, *Anti-Corrosion Methods Materials*, 51 (2004) 52.
- [59] K. Balakrishnan, V. K. Venkatesan, *Electrochimica Acta*, 24 (1979) 131.
- [60] F. King, M. J. Quinn, C. D. Litke, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 385 (1995) 45.
- [61] C. Deslouis, B. Tribollet, G. Mengoli, M. M. Musiani, *Journal of Applied Electrochemistry*, 18 (1988) 384.
- [62] C. Fiaud, *Corrosion Science*, Vol. 14 (1974) 261.
- [63] F. D. Quarto, S. Piazza, C. Sunseri, *Electrochimica Acta*, 30 (1985) 315.
- [64] F. K. Crundwell, *Electrochimica Acta*, 37 (1992) 2101.
- [65] Dieter Landolt « *Corrosion et chimie des surfaces des métaux* » Presses polytechniques et universitaires Romandes, 1993.
- [66] R. F. Roberts, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 4 (1974) 273.
- [67] Proter, Gamble, *British Patent*, 652 (1947) 339.
- [68] I. Dugdale, J. B. Cotton, *Corrosion Science*, 3 (1963) 69.
- [69] A. Aruchamy, A. Fujishima, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 266 (1989) 397.
- [70] D. Tromans, R. Hong-Sun, *Journal of Electrochemical Society*, 138 (1991) 3235.

-
- [71] B. H. Loo, A. Ibrahim, M. T. Emerson, *Chemical Physics Letters*, 287 (1998) 449.
 - [72] T. O. Serbino, *Electrochimica Acta*, 45 (1999) 819.
 - [73] R. Surbramianiam, V. Lakshminarayanan, *Corrosion Science*, 44 (2002) 535.
 - [74] J. L. Polo, P. Pinilla, E. Cano, J. M. Bastidas, *Corrosion*, 59 (2003) 414.
 - [75] P. Yu, D. M. Laio, Y. B. Luo, Z. G. Chen, *Corrosion*, (2003) 59, 314.
 - [76] J. M. Bastidas, P. Pinilla, E. Cano, J. L. Polo, S. Miguel, *Corrosion Science*, 45 (2003) 427.
 - [77] P. G. Fox, G. Lewis, P. J. Boden, *Corrosion Science*, 19 (1979) 457.
 - [78] F. El-Taib Heakal, S. Haruyama, *Corrosion Science*, 20 (1980) 887.
 - [79] C.Fiaud, *Proceedings of the eighth European Symposium on Corrosion Inhibitors (8 SEIC)*, Ann. Univ. Ferarara, 10 (1995) 929.
 - [80] F. Mansfeld, T. Smith, E. T. Parry, *Corrosion*, 27 (1971) 289.
 - [81] G. Lewis, *Corrosion*, 34 (1978) 424.
 - [82] G. Lewis, *British Corrosion Journal*, 16 (1981) 169.
 - [83] J. J. Kester, T. E. Futak, A. J. Bevolo, *Journal of Electrochemical Society*, 129 (1982) 1716.
 - [84] D. Thierry, C. Leygraf, *Journal of Electrochemical Society*, 132 (1985) 1009.
 - [85] M. M. Musiani, G. Mengoli, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 217 (1987) 187.
 - [86] R. Youda, H. Nishihara, K. Aramaki, *Electrochimica Acta*, 35 (1990) 1011.
 - [87] J. F. Walsh, H. S. Dhariwal, A. Gutierrez-Sosa, P. Fineth, C. A. Muryn, N. B. Brookes, R. . Oldman, G. Thornton, *Surface Science*, 415 (1998) 423.
 - [88] Y. Jiang, J. B. Adams, D. Sun, *Journal of Physical Chemistry B*, 108 (2004) 12851.
 - [89] G. W. Poling, *Corrosion Science*, 10 (1970) 359.
 - [90] A. R. Siedel, R. A. Velapoldi, M. Erickson, *Inorganic Chemical Letters*, 15 (1979) 33.
 - [91] J. C. Rubim, I. G. R. Gutz, D. Sala, W. J. Orville-Thomas, *Journal of Molecular Structure*, 100 (1983) 571.
 - [92] R. Walker, *Journal of Chemical Education*, 57 (1980) 789
 - [93] R. Youda, H. Hishihara, K. Aramaki, *Corrosion Science*, 28 (1988) 87.
 - [94] R. Alkire, A. Cangellari, *Journal of Electrochemical Society*, 136 (1989) 913.
 - [95] C. Tomkvist, D. Thierry, J. Bergmaii, B. Liedberg, C. Leygraf, *Journal of Electrochemical Society*, 136 (1989) 58.
 - [96] S. F. La Da Costa, S. M. L. Agostinho, J. C. Rubim, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 295 (1990) 203.
 - [97] G. Xue, J. Ding, *Applied Surface Science*, 40 (1990) 327.
-

-
- [98] C. Clerc, R. Alkire, *Journal of Electrochemical Society*, 138 (1991) 25.
- [99] V. Brusica, M. A. Frisch, B. N. Eldridge, F. P. Novak, F. B. Kaufman, B. M. Rush, G. S. Frankel, *Journal of Electrochemical Society*, 138 (1991) 2253.
- [100] H. C. Shih, R. J. Tzou, *Corrosion Science*, 35 (1993) 479.
- [101] A. D. Modestov, G. D. Zhou, Y. P. Wu; T. Notoya, D. P. Schweinsberg, *Corrosion Science*, 36 (1994) 1931.
- [102] D. Tromans, *Journal of Electrochemical Society*, 145 (1998) L42.
- [103] M. R. Vogt, R. J. Nichols, O. M. Magnussen, R. J. J. Behm, *Journal of Physical Chemistry B*, 102 (1998) 5859.
- [104] C. Jin-Hua, L. Z. Li-Cheng, C. Shu, N. Li-Hua, Y. Shou-Zhou, *Electrochimica Acta*, 43 (1998) 265.
- [105] K. Aramaki, *Corrosion Science*, 43 (2001) 1985.
- [106] D. Zhang, L. Gao, G. Zhou, *Corrosion Science*, 46 (2004) 3031.
- [107] M. Scendo, *Corrosion Science*, (2005) 2778.
- [108] K. H. Wall, I. Davies, *Journal of Applied Chemistry*, 15 (1965) 389.
- [109] J. B. Cotton, I. R. Scholes, *British Corrosion Journal*, 2 (1967) 1.
- [110] D. Chadwick, T. Hashemi, , *Corrosion Science*, 18 (1978) 39.
- [111] B.-S. Fang, C. G. Olson, D. W. Lynch, *Surface Science*, 176 (1986) 476
- [112] M. Finšgar, J. Kovac̃, I. Milošev, *Journal of Electrochemical Society*, 157 (2010) C52.
- [113] S. F. L. A. Da Costa, J. C. Rubim, S. M. L. Agostinho, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 220 (1987) 259.
- [114] F. Ammeloot « *Etude des conditions de formation et de croissance de films minces à la surface du cuivre, de l'étain et d'un alliage Cu-13Sn, en présence de molécules inhibitrices de la corrosion* » Thèse de doctorat de l'université Paris VI, 1997.
- [115] E. M. M. Sutter, F. Ammeloot, M. J. Pouet, C. Fiaud, R. Cougnal, *Corrosion Science*, 41 (1999) 105.
- [116] R. Walker, *Corrosion-NACE*, 29 (1973) 290.
- [117] R. F. Roberts, *Journal of Electronic Spectroscopy*, 4 (1974) 273.
- [118] C. Jin-Hua, L. Zhi-Cheng, C. Shu, N. Li-Hua, Y. Shou-Zhuo, *Electrochimica Acta*, 43 (1998) 265.
- [119] F. Mansfeld, T. Smith, *Corrosion-NACE*, 29 (1973) 105.
- [120] J. O. Nilson, C. Tornkvist, B. Liedberg, *Applied Surface Science*, 37 (1989) 306.
- [121] K. Cho, J. Kishimoto, T. Hashizume, *Japan Journal of Applied Physics*, 33
-

- (1994) L125.
- [122] G. Xue, J. Ding, P. Lu, J. Dong, *Journal of Physical Chemistry B*, 95 (1991) 7380.
- [123] A. M. Fenelon, C. B. Breslin, *Journal of Applied Electrochemistry*, 31 (2001) 509.
- [124] T. Kosec, I. Milošev, B. Pihlar, *Applied Surface Science*, 253 (2007) 8863.
- [125] T. Kosec, D. K. Merl, I. Milošev, *Corrosion Science*, 50 (2008) 1987.
- [126] Y. Ling, Y. Guan, K. N. Han, *Corrosion*, 51 (1995) 367.
- [127] G. Lewis, P. G. Fox, *Corrosion Science*, 18 (1978) 645.
- [128] E. M. M. Sutter, C. Fiaud, D. Lincot, *Electrochimica Acta*, 38 (1993) 147.
- [129] I. C. C. Ogle, G. W. Poling, *Canadian Metallurgical Quart*, 14 (1975) 37.
- [130] G. Xue, J. Ding, *Applied Surface Science*, 40 (1990) 327.
- [131] M. Fleischmann, G. Mengoli, M. M. Musiani, *Proceedings of the 6th European Symposium on corrosion inhibitors*, Ferrare, (1985) 757.
- [132] D. Tromans, J. C. Silvia, *Corrosion*, 53 (1997) 16.
- [133] M. R. Vogt, W. Polewska, O. M. Magnussen, R. J. Behm, *Journal of Electrochemical Society*, 144 (1997) L113.
- [134] M. R. Vogt, R. J. Nichols, O. M. Magnussen, R. J. Behm, *Journal of Physical Chemistry B*, 102 (1998) 5859.
- [135] R. M. Souto, V. Fox, M. M. Laz, M. Perez, S. Gonzáles, *Journal of Electroanalytical chemistry*, 411 (1996) 161.
- [136] B. S. Fang, C. G. Olson, D. W. Lynch, *Applied Surface Science*, 176 (1986) 476.
- [137] L. Angely, M. Bonnemay, G. Bronoel, G. Peslerbe, *Metaux Corrosion Ind.*, 46 (1971) 409.
- [138] E. M. Sutter, B. Millet, C. Fiaud, D. Lingot, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 386 (1995) 101.
- [139] F. Ammeloot, C. Fiaud, E. M. M. Sutter, *Electrochimica Acta*, 42(1997) 3565.
- [140] H. Y. H. Chan, M. J. Weaver, *Langmuir*, 15 (1999) 3348.
- [141] N. Morito, W. Suetaka, *Journal of the Japan Institute of Metals*, 35 (1971) 1165.
- [142] N. Morito, W. Suetaka, *Journal of the Japan Institute of Metals*, 36 (1972) 1131.
- [143] N. Morito, W. Suetaka, *Journal of the Japan Institute of Metals*, 37 (1973) 216.
- [144] R. Youda, H. Nishihara, K. Aramaki, *Corrosion Science*, 28 (1988) 87.
- [145] K. Aramaki, T. Kiuchi, T. Sumiyoshi, H. Nishihara, *Corrosion Science*, 32 (1991) 593.
- [146] G. Xue, J. Ding, P. Lu, J. Dong, *Journal of Physical Chemistry*, 95 (1991) 7380.

- [147] D. Jope, J. Sell, H. W. Pickering, K. G. Weil, *Journal of Physical Chemistry*, 142 (1995) 2170.
- [148] Y. Lin, Y. Quan, K. N. Han, *Corrosion*, 51, (1995) 367.
- [149] S. L. Cohen, V. A. Brusic, F. B. Kaufman, G. S. Frankel, B. M. Rush, *Journal of Vacuum Science and Technology*, A8 (1990) 2317.
- [150] J. S. Wu, K. Nobe, *Corrosion*, 37 (1981) 223.
- [151] J. S. F. A. Da Costa, J. C. Rubin, S. M. Agostriho, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 220 (1987) 259.
- [152] D. D. Perrin, *Dissociation constants of organic bases in aqueous solutions*, Butterworths, London, 1965.
- [153] K. Rahmouni, N. Hajjaji, M. Keddami, A. Srhiri, H. Takenouti, *Electrochimica Acta*, 52 (2007) 7519.
- [154] F. M. Al Kharafi, A. M. Abdullah, I. M. Ghayad, B. G. Ateya, *Applied Surface Science*, 253 (2007) 8986.
- [155] S. González, M. M. Laz, R. M. Souto, R. C. Salvarezza, A. J. Arvia, *Corrosion*, 49 (1993) 450.
- [156] F. Zucchi, G. Trabanelli, C. Monticelli, *Corrosion Science*, 38 (1996) 147.
- [157] L. Tommesani, C. Brunoro, A. Frignani, C. Monticelli, M. Dal Colle, *Corrosion Science*, 39 (1997) 1221.
- [158] M. Finšgar, A. Lesar, A. Kokalj, J. Milošev, *Electrochimica Acta*, 53 (2008) 8287.
- [159] C. O'Neal, R. C. May, *Corrosion*, 16 (1977) 12.
- [160] D.-Q. Zhang, L.-X. Gao, G.-D. Zhou, *Applied Surface Science*, 225 (2004) 287.
- [161] M. Finšgar, I. Milošev, *Corrosion Science*, 52 (2010) 2737.
- [162] B. Trachli « *Etude sur la corrosion du cuivre en milieu NaCl 0,5 M et sa protection par des inhibiteurs organiques non-polluants et des films polymères obtenus par électro polymérisation* » Thèse de doctorat de l'université Paris VI et l'université Ibn Tofail (Maroc), 2001.
- [163] M. Finšgar, L. Milošev, B. Pihlar, *Acta Chimica Slovenica*, 54 (2007) 591.
- [164] El-Sayed M. Sherif, R. M. Erasmus, J. D. Comins, *Journal of Colloid and Interface Science*, 309 (2007) 470.
- [165] E. M. Sherif, S.-M. Park, *Journal of Electrochemical Society*, 152 (2005) B428.
- [166] El-Sayed M. Sherif, A. M. El Shamy, Mostafa M. Ramla, Ahmed O. H. El-Nazhawy, *Materials Chemistry and Physics*, 102 (2007) 231.
- [167] El-Sayed M. Sherif, R. M. Erasmus, J. D. Comins, *Journal of Applied*

- Electrochemistry*, 39 (2009) 83.
- [168] El-Sayed, M. Sherif, Abdulhakim, A. Almajid, *Journal of Applied Electrochemistry*, 40 (2010) 1555.
- [169] W. Li, L. Hu, S. Zhang, B. Hou, *Corrosion Science*, 53 (2011) 735.
- [170] L. Hu, S. Zhang, W. Li, B. Hou, *Corrosion Science*, 52 (2010) 2891.
- [171] F. Zucchi, G. Trabanelli, M. Fonsati, *Corrosion Science*, 38 (1996) 2019.
- [172] M. Fonsati, F. Zucchi, G. Trabanelli, *Electrochimica Acta*, 44 (1998) 311.
- [173] E. M. Sherif, Su-Moon Park, *Corrosion Science*, 48 (2006) 4065.
- [174] El-Sayed M. Sherif, *Applied Surface Science*, 252 (2006) 8615.
- [175] O. Blajiev, A. Hubin, *Electrochimica Acta*, 49 (2004) 2761.
- [176] H. Otmačić, E. Stupnišek-Lisac, *Electrochimica Acta*, 48, (2003) 985.
- [177] H. Otmačić, J. Telegdi, K. Papp, E. Stupnišek-Lisac, *Journal of Applied Electrochemistry*, 34 (2004) 545.
- [178] E. H. Otmačić Curkovic, E. Stupnišek-Lisac, H. Takenouti, *Corrosion Science*, 51 (2009) 2342.
- [179] H. Otmačić Curkovic, E. Stupnišek-Lisac, H. Takenouti, *Corrosion Science*, 52 (2010) 398.
- [180] S. Kertit, F. Chaouket, A. Srhiri, M. Keddad, *Journal of Applied Electrochemistry*, 24 (1994) 1139.
- [181] El-Sayed M. Sherif, *Applied Surface Science*, 252 (2006) 8615.
- [182] A. Dafali, B. Hammouti, R. Touzani, S. Kertit, A. Ramdani, K. El Kacemi, *Anti Corrosion Methods*, 49 (2002) 96.
- [183] R. Vera, F. Bastidas, M. Villarroel, A. Oliva, A. Molinari, D. Ramírez, R. del Río, *Corrosion Science*, 50 (2008) 729.
- [184] C. W. Yan, H. C. Lin, C. N. Cao, *Electrochimica Acta*, 45 (2000) 2815.
- [185] A. M. Beccaria, C. Bertelotto, *Electrochimica Acta*, 42 (1997) 1361.
- [186] A. Shaban, E. Kálmán, J. Telegdi, *Electrochimica Acta*, 43 (1998) 159.
- [187] A. Shaban, E. Kálmán, J. Telegdi, G. Pálkás, Gy. Dóra, *Applied Physics A*, 66 (1998) S545.
- [188] G. P. Cicileo, B. M. Rosales, F. E. Varela, J. R. Vilche, *Corrosion Science*, 41 (1999) 1359.
- [189] V. V. Ekilik, A. G. Berreznaya, M. N. Svyataya, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 74 (2001) 1500.
- [190] Z. Quan, S. Chen, Y. Li, X. Cui, *Corrosion Science*, 44 (2002) 703.

- [191] H. Ma, S. Chen, L. Niu, S. Zhao, S. Li, D. Li, *Journal of Applied Electrochemistry*, 32 (2002) 65.
- [192] A. Dafali, B. Hammouti, R. Mokhlisse, S. Kertit, *Corrosion Science*, 45 (2003) 1619.
- [193] M. M. Singh, R. B. Rastogi, B. N. Upadhyay, M. Yadav, *Materials Chemistry and Physics*, 80 (2003) 283.
- [194] C. T. Wang, S.-H. Chen, H.-Y. Ma, C.-S. Qi, *Journal of Applied Electrochemistry*, 33 (2003) 179.
- [195] M. R. Laamari, A. Derja, J. Benzakour, M. Berraho, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 569 (2004) 1.
- [196] E. M. Sherif, S.-M. Park, *Journal of the Electrochemical Society*, 152 (2005) B428.
- [197] W. J. Guo, S. H. Chen, B. D. Huang, H. Y. Ma, X. G. Yang, *Electrochimica Acta*, 52 (2006) 108.
- [198] R. K. Gupta, R. A. Singh, *Materials Chemistry and Physics*, 97 (2006) 226.
- [199] M. A. Amin, *Journal of Applied Electrochemistry*, 36 (2006) 215.
- [200] M. Ehteshamzade, T. Shahrabi, M. G. Hosseini, *Applied Surface Science*, 252 (2006) 2949.
- [201] F. Zucchi, V. Grassi, A. Frignani, G. TrabANELLI, C. Monticelli, *Materials Chemistry and Physics*, 103 (2007) 340.
- [202] O. A. Hazzazi, *Journal of Applied Electrochemistry*, 37 (2007) 933.
- [203] P. Pawar, A. B. Gaikwad, P. P. Patil, *Electrochimica Acta*, 52 (2007) 5958.
- [204] Khaled M. Ismail, *Electrochimica Acta*, 52 (2007) 7811.
- [205] T. Liu, Y. Yin, S. Chen, X. Chang, S. Cheng, *Electrochimica Acta*, 52 (2007) 3709.
- [206] M. Sencdo, *Corrosion Science*, 49 (2007) 373.
- [207] M. Sencdo, *Corrosion Science*, 50 (2008) 2070.
- [208] Y.-S. Li, A. Ba, M. S. Mahmood, *Electrochimica Acta*, 53 (2008) 7859.
- [209] B. V. Appa Rao, M. Yakub Iqbal, B. Sreedhar, *Corrosion Science*, 51 (2009) 14410.
- [210] M. Cubillos, M. Sancy, J. Pavez, E. Vergas, R. Urzua, J. Henríquez-Roman, B. Tribollet, J. H. Zagal, M. A. Paéz, *Electrochimica Acta*, 55 (2010) 2782.
- [211] K. F. Khaled, Mohamed N. H. Hamed, K. M. Abdel-Azim, N. S. Abdelshafi, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 15 (2011) 663.
- [212] K. F. Khaled, *Materials Chemistry and Physics*, 125 (2011) 427.
- [213] M. M. Antonijević, S. M. Milić, M. B. Petrović, *Corrosion Science*, 51 (2009) 1228.
- [214] A. Frignani, M. Fonsati, C. Monticelli, G. Brunoro, *Corrosion Science*, 41 (1999) 1217.
- [215] R. Youda, H. Nishihara, K. Aramaki, *Corrosion Science*, 28 (1988) 87.

- [216] A. Frignani, L. Tommesani, C. Brunoro, C. Monticelli, M. Fogagnolo, *Corrosion Science*, 41 (1999) 1205.
- [217] K. Aramaki, T. Kiuchi, T. sumiyoshi, H. Nishihara, *Corrosion Science*, 32 (1991) 593.
- [218] N. Huynh, S. E. Bottle, T. Notoya, D. P. Schweinsberg, *Corrosion Science*, 42 (2000) 259.
- [219] N. Huynh, S. E. Bottle, T. Notoya, A. Trueman, B. Hinton, D. P. Schweinsberg, *Corrosion Science*, 44 (2002) 1257.
- [220] M. M. El-Naggar, *Journal of Materials Science*, 35 (2000) 6189.
- [221] E. Szöcs, Gy. Vastag, A. Shaban, G. Konczos, E. Kálmán, *Journal of Applied Electrochemistry*, 29 (1999) 1339.
- [222] G. Vastag, E. Szöcs, A. Shaban, E. Kálmán, *Pure Applied Chemistry*, 73 (2001) 1861.
- [223] M. Scendo, *Corrosion Science*, 49 (2007) 3953.
- [224] M. Scendo, *Corrosion Science*, 49 (2007) 2985.
- [225] N. Stein, L. Johann, C. Rapin, J. M. Lecuire, *Electrochimica Acta*, 43 (1998) 3227.
- [226] E. Rocca, G. Bertrand, C. Rapin, J. C. Labrune, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 503 (2001) 133.
- [227] G. Petkova, E. Sokolova, S. Raicheva, P. Ivanov, *Journal of Applied Electrochemistry*, 28 (1998) 1067.
- [228] E. Hamed, *Materials Chemistry and Physics*, 121 (2010) 70.
- [229] H. Hubert, *Électrochimie physique et analytique*, Lausanne, Presses Polytechniques et Universitaires, Romandes, 2008.
- [230] A. Mohsen, M. E. Omar, *Pharmazie*, 28 (1973) 30.
- [231] L. J. Bellamy, *The infrared spectra of complex molecules*, third Ed., Chapman & Hall Ltd., London, 1975.
- [232] H. Moskowits, A. Mignot, M. J. Mioque, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 17 (1980) 1321.
- [233] K. C. Liu, B. J. Shih, J. W. Cen, *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 25 (1988) 1215.
- [234] S. Rollas, S. Büyüktimkin, A. çevikbas, *Arch. Pharm. (Weinheim)*, 324 (1991) 189.
- [235] K. Zamani, K. Faghihi, M. R. Sangi, J. Zolgharnein, *Turkish journal of Chemistry*, 27 (2003) 119.
- [236] V. Krishmakumar, R. J. Xavier, *Spectrochimica Acta Part A*, 60 (2004) 709.
- [237] M. Gabryszewski, M. B. Wiczorek, *Polish Journal Chemistry*, 80 (2006) 709.
- [238] A. H. Moustapha, R. A. Haggam, M. E. Younes, E. S. H. El Ashry, *Phosphorus Sulfur Silicon*, 181 (2006) 2361.

- [239] Z. KHIATI, A. A. Othman, B. Guessas, *South African Journal of Chemistry*, 60 (2007) 20.
- [240] H. Bayrak, A. Dermirbas, N. Dermirbas, S. A. Karaogen, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 44 (2009) 4362.
- [241] T. Karakurt, M. Dincer, A. Cetin, M. Sekerci, *Spectrochimica Acta A*, 77 (2010) 189.
- [242] A. Cansiz, C. Orek, M. Koparir, P. Koparir, A. Cetin, *Spectrochimica Acta Part A*, 91 (2012) 136.
- [243] E. Pretsch, P. Bühlmann, C. Affolter, *Structure determination of organic compounds, tables of spectral data*, 3rd Edition, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York, 2000.
- [244] N.N. Gülerman, H.N. Doğan, S. Rollas, C. Johansson, C. Çelik, *Il Farmaco* 56 (2001) 953.
- [245] M. M. Wazeer, A. Anvarhusein Isab, A. El-Rayyes, *Spectroscopy*, 18 (2004) 113.
- [246] U. Salgın-Göksen, N. Gökhan-Kelekçi, Ö. Göktas, Y. Köysal, E. Kiliç, S. İskender, G. Aktay, M. Özalp, *Bioorganic and Medicinal Chemistry*, 15 (2007) 5738.
- [247] C. Ma, Y. Li, Y. Han, R. Zhang, *Inorganica Chimica Acta*, 361 (2008) 380.
- [248] J. Tomaščíková, J. Imrich, I. Danihel, S. Böhm, P. Kristian, J. Písaříková, M. Sabol, K.D. Klika, *Molecules*, 13 (2008) 501.
- [249] I. Küçükgül, E. Tatar, S. G. Küçükgül, S. Rollas, E. De Clercq, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 43 (2008) 381.
- [250] I. Khan, S. Ali, S. Hameed, N.H. Rama, M.T. Hussain, A. Wadood, R. Uddin, Z. Ul-Haq, A. Khan, S. Ali, M.I. Choudhary, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 45 (2010) 5200.
- [251] S.-F. Barbuceanu, G. Bancescu, O.D. Cretu, C. Draghici, A. Bancescu, M. Radu-Popescu, *Rev. Chim. (Bucharest)* 61 (2010) 140.
- [252] Z. Cesur, N. Cesur, S. Birteksöz, G. Ötük, *Acta Chimica Slovenica*, 57 (2010) 355.
- [253] Z. KHIATI, A. Cherchar, A. A. Othman, *Chemical Science Transactions*, 1 (2012) 185.
- [254] S.-F. Barbuceanu, G. Saramet, G. L. Almajan, C. Draghici, F. Barbuceanu, G. Bancescu, *European Journal of Medicinal Chemistry*, 49 (2012) 417.
- [255] Y.-C. Pan, Y. Wen, R. Zhang, Y.-Y. Wang, Z.-R. Zhang, H.-F. Yang, *Applied Surface Science*, 258 (2012) 3956.
- [256] M. Stern, A. L. Geary, *Journal of Electrochemical Society*, 104 (1957) 56.
- [257] C. V. Raman, A new radiation, *Indian Journal of Physics*, 2 (1928) 387.

- [258] V. G. Levich, *Physicochemical Hydrodynamics*, Prentice-Hall.: Englewood Cliffs, NJ (1962) 65..
- [259] A. Bonnel, F. Dabosi, C. Deslouis, M. Duprat, M. Keddam, B. Tribollet, *Journal of Electrochemical Society*, 130 (1983) 753.
- [260] A. J. Bard, L. F. Fanlkner, *Électrochimie: Principes, Méthodes et Applications*, Masson, Paris, 1983.
- [261] H. -B. Fan, C. -Y. Fu, H.-L. Wang, X. -P. Guo, J.-C. Zheng, *British Corrosion Journal*, 37 (2002) 122.
- [262] I. Singh, *Corrosion*, 49 (1993) 473.
- [263] G. Schmitt, *British Corrosion Journal*, 19 (1984) 165.
- [264] H.-L. Wang, H.-B. Fan, J.-S. Zhang, *Materials Chemistry and Physics*, 77 (2002) 655.
- [265] H.-L. Wang, R.-B. Liu, J. Xin, *Corrosion Science*, 46, 2004, 2455.
- [266] R. L. Frost, *Spectrochimica Acta*, 59 (2003) 1195.
- [267] V. Hayez, V. Costa, J. Guillaume, H. Terryn, A. Hubin, *Analyst*, 130 (2005) 550.
- [268] S. Subashchandrabose, A. R. Krishnan, H. Saleem, V. Thanikachalam, G. Manikandan, Y. Erdogdu, *Journal of Molecular Structure*, 981 (2010) 59.
- [269] A. Elhajji, N. Ouijja, M. S. Idrissi, C. Garrigou-Lagrang, *Spectrochimica Acta A*, 53A (1997) 699.
- [270] A. Dermaj, N. Hajjaji, S. Joiret, K. Rahmouni, A. Srhiri, H. Takenouti, V. Vivier, *Electrochimica Acta*, 52 (2007) 4654.
- [271] C. T. Wang, S. H. Chen, H. Y. Ma, L. Hua, N. X. Wang, *Journal of Serbian Chemical Society*, 67 (2002) 685.
- [272] M. Brust, P. M. Blass, A. J. Bard, *Langmuir*, 13 (1997) 5602.
- [273] F. Matsumoto, M. Ozaki, Y. Inatomi, S. C. Paulsons, N. Oyama, *Langmuir*, 15 (1999) 857.
- [274] Y. Feng, K. S. Siow, W. K. Teo, K. L. Tan, A. K. Hsieh, *Corrosion*, 53 (1997) 389.
- [275] Y. Feng, W. K. Teo, K. S. Siow, Z. Gao, K. L. Tan, A. K. Hsieh, *Journal of Electrochemical Society*, 144 (1997) 55.
- [276] W. Qafsaoui, C. Blanc, N. Pébère, A. Srhiri, G. Mankowski, *Journal of Applied Electrochemistry*, 30 (2000) 959.
- [277] L. Huang, J. Shen, J. Ren, Q. Meng, T. Yu, *Chinese Science Bulletin*, 46 (2001) 1.
- [278] Y. S. Tan, M. P. Srinivasan, S. O. Pehkonen, S. Y. M. Chooi, *Corrosion Science*, 48 (2006) 840.
- [279] X. R. Ye, X. Q. Xin, J. J. Zhu, Z. L. Xue, *Applied Surface Science*, 135 (1998) 307.

-
- [280] G. Petkova, E. Sokolova, S. Raicheva, P. Ivanov, *Journal of Applied Electrochemistry*, 28 (1998) 1067.
- [281] D. Taneichi, R. Haneda, K. Aramaki, *Corrosion Science*, 43 (2001) 1589.
- [282] D. A. Hutt, C. Liu, *Applied Surface Science*, 252 (2005) 400.
- [283] A. A. El Warraky, A. E. El Meleigy, *British Corrosion Journal*, 37 (2002) 305.
- [284] T. Hashemi, C. A. Hogarth, *Spectrochimica Acta*, 43 B (1988) 783
- [285] A. M. Beccaria, C. Bertolotto, *Electrochimica Acta*, 42 (1997) 1361.
- [286] W. R. Salaneck, N. O. Lipani, A. Paton, R. Zallen, K. S. Liang, *Physical Reviews* B12 (1975) 1493.
- [287] J. P. Tobin, W. Hirshwald, J. Cunningham, *Applied Surface Science*, 16 (1983) 44.
- [288] D. Briggs, M. D. Seah, in « Practical Surface, *Analysis by Auger and X-Ray photoelectron spectroscopy* » Willey, Chichester, 1984.
- [289] C. D. Bain, E. B. Troughton, Y. T. Tao, J. Eoall, G. M. Whitesides, R. G. Nuzzo, *Journal of American Chemical Society*, 111 (1989) 321.
- [290] Z. Mekhalif, F. Sinapi, F. Laffneur, J. Delhalle, *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 121 (2001) 149.
- [291] F. Sinapi, S. Julien, D. Auguste, L. Hevesi, J. Delhalle, Z. Mekhalif, *Electrochimica Acta*, 53 (2008) 4228.
- [292] J. Denayer, J. Delhalle, Z. Mekhalif, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 637 (2009) 43.
- [293] P. Wang, C. liang, B. Wu, H. Huang, J. Li, *Electrochimica Acta*, 55 (2010) 877.
- [294] P. E. Laibinis, G. M. Whitesides, A. L. Allara, Y. T. Tao, A. N. Parikh, R. G. Nuzzo, *Journal of American Chemical Society*, 113 (1991) 7152.
- [295] R. G. Nuzzo, B. R. Zegarski, L. H. Dubois, *Journal of American Chemical Society*, 109 (1987) 733.
- [296] C. D. Bain, H. A. Biebuych, G. M. Whitesides, *Langmuir*, 5 (1987) 723.
- [297] P. E. Laibinis, G. M. Whitesides, *Journal of American Chemical Society*, 114 (1992) 9022.
- [298] Y. Feng, W. K. Teo, K. S. Siow, Z. Gao, K. L. Tan, A. K. Hseih, *Journal of Electrochemical Society*, 144 (1997) 55.
- [299] M. Ohsawa, W. Suetaka, *Corrosion Science*, 19 (1978) 709.
- [300] C. W. Yan, H. C. Lin, C. N. Cao, *Electrochimica Acta*, 45 (2000) 2815.
- [301] M. Ohsawa, W. Suetaka, *Corrosion Science*, 19 (1978) 709.

- [302] C. W. Yan, H. C. Lin, C. N. Cao, *Electrochimica Acta*, 45 (2000) 2815.
- [303] R. Tremont, H. De Jesus-Cardona, J. Garcia-Orozco, R. J. Casto, C.R. Cabrera, *Journal of Applied Electrochemistry*, 30 (2000) 737.
- [304] R. Solmaz, E. A. Şahin, A. Döner, G. Kardaş, *Corrosion Science*, 53 (2011) 3231.
- [305] M. G. Pavlovic, L. J. Pavlovic, L. D. Doroslovacki, N. D. Nikolic, *Hydrometallurgy*, 73 (2004) 155.
- [306] Q. Zhang, L.-X. Gao, G.-D; Zhou, *Journal of Applied Electrochemistry*, 33 (2003) 361.
- [307] S. A. Umoren, O. Ogbobe, I. O. Igwe, E. E. Ebenso, *Corrosion Science*, 50 (2008) 1998.
- [308] T. Aben, D. Tromans, *Journal of Electrochemical Society*, 142 (1998) 398.
- [309] O. Hollander, R. C. May, *Corrosion*, 41 (1985) 39.

Annexes

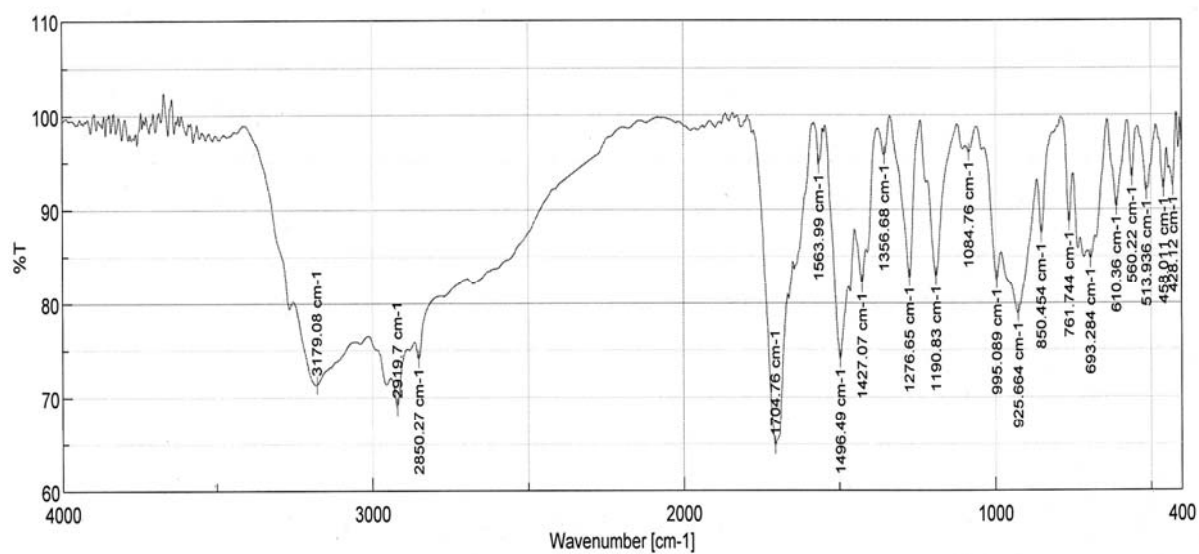


Figure 1-A : Spectroscopie infrarouge d'adipate d'éthyle dans le KBr.

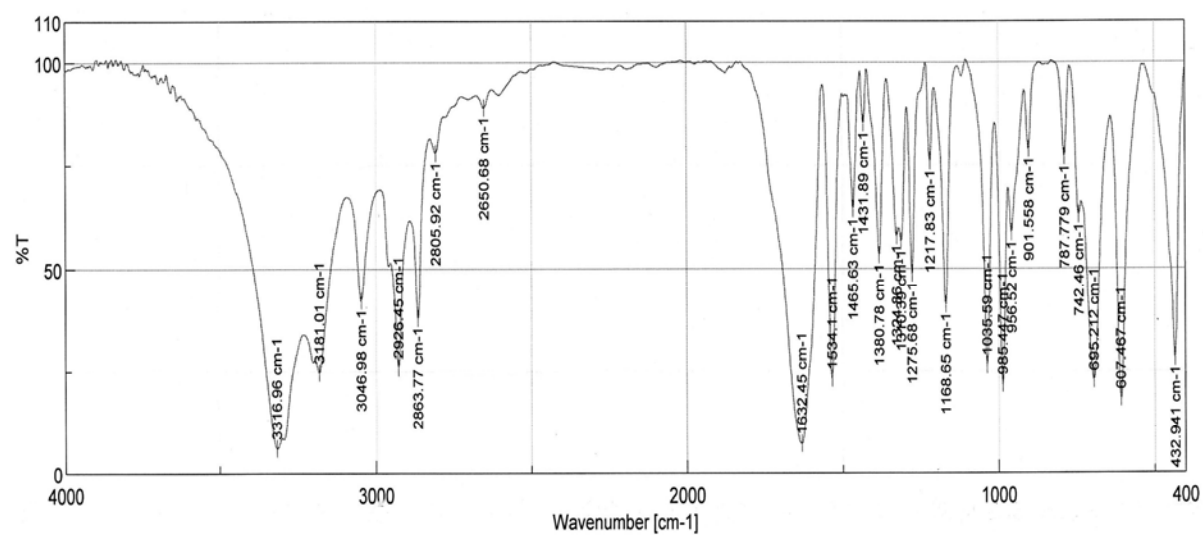


Figure 2-A : Spectroscopie infrarouge d'hydrazide adipique dans le KBr.

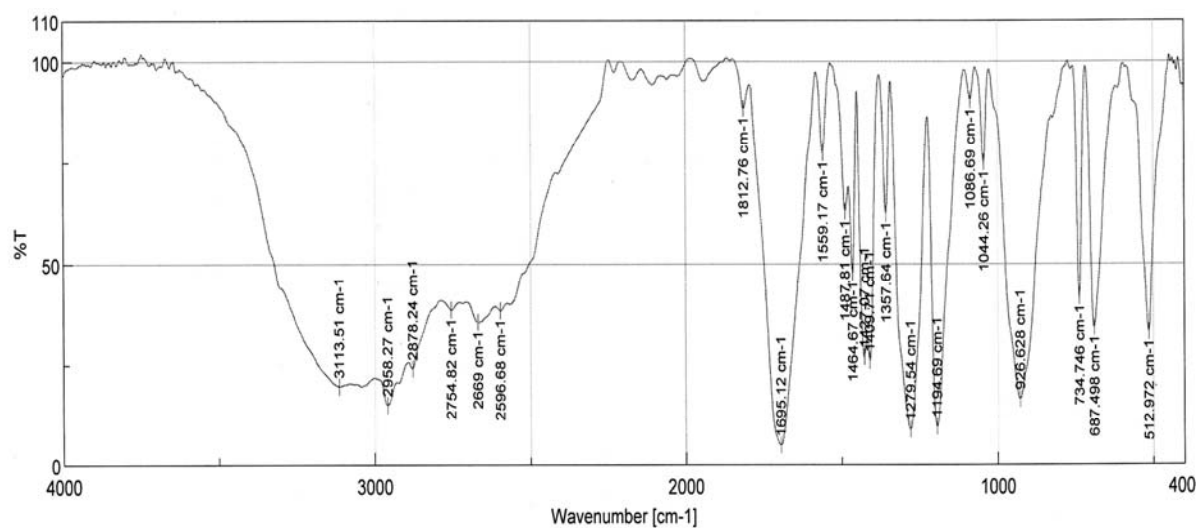


Figure 3-A : Spectroscopie infrarouge de BAMTB dans le KBr.

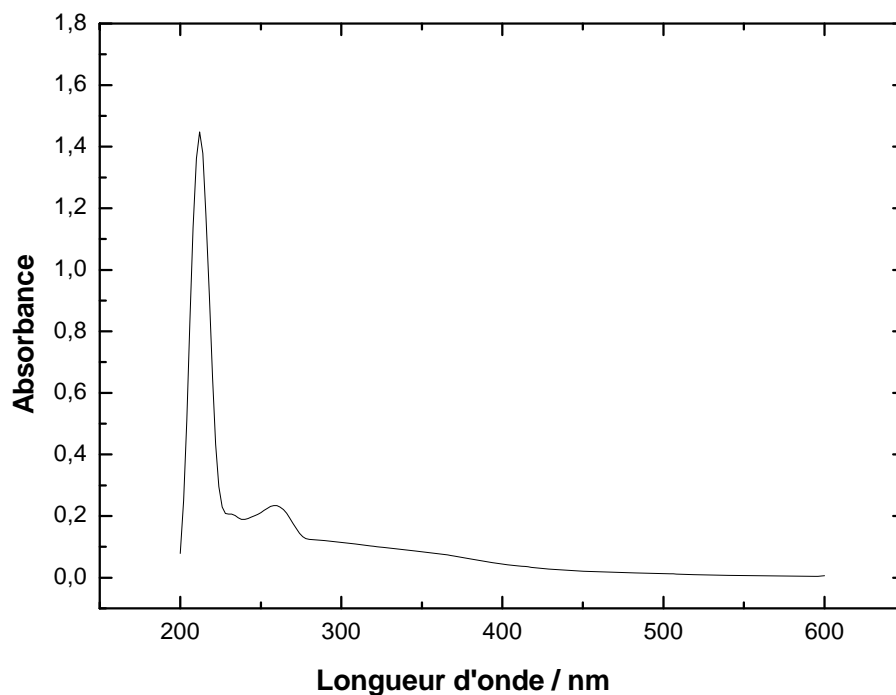


Figure 1-B : Spectroscopie électronique d'adipate d'éthyle dans l'éthanol.

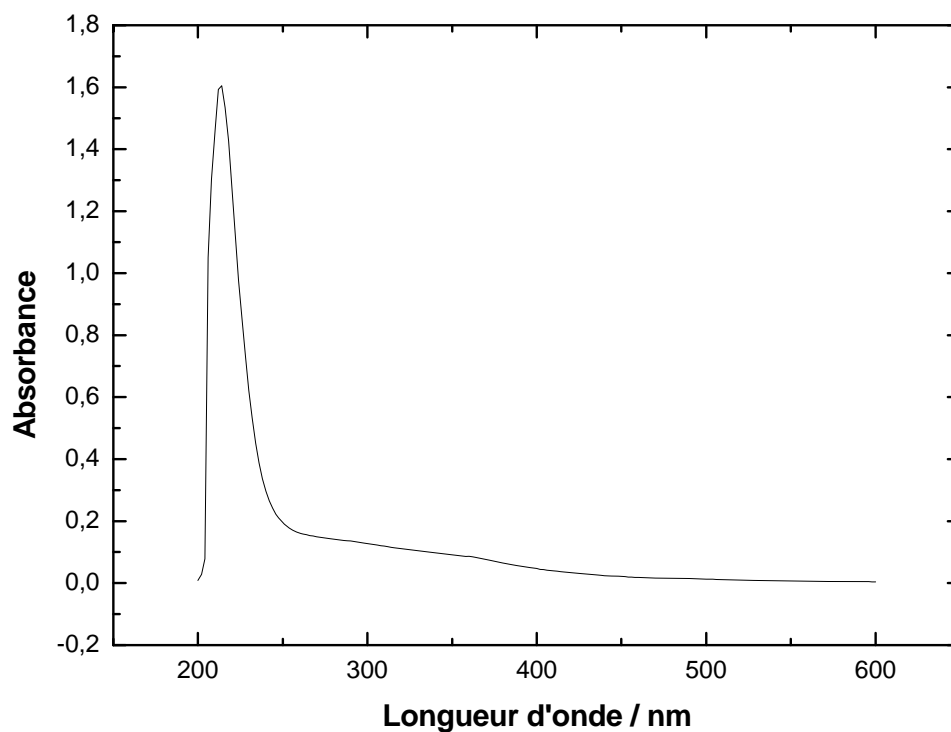


Figure 2-B : Spectroscopie électronique d'hydrazide adipique dans l'éthanol.

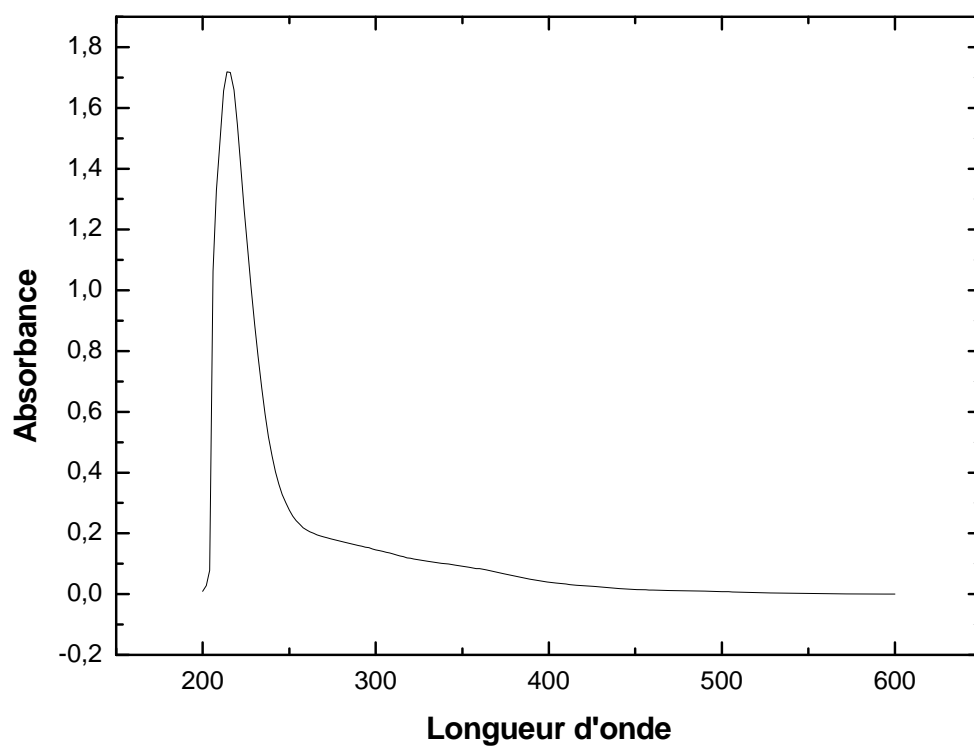


Figure 3-B : Spectroscopie électronique de BAMTB dans l'éthanol.

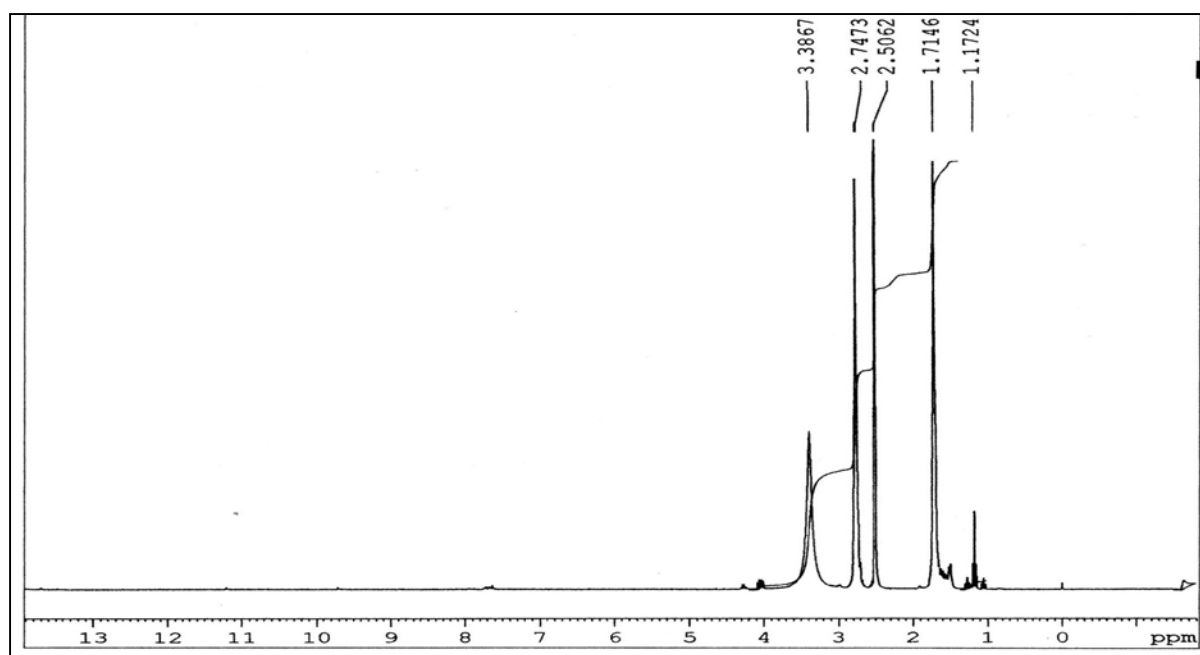


Figure 1-C : Spectroscopie RMN- ^1H d'adipate de diéthyle dans le DMSO- d_6

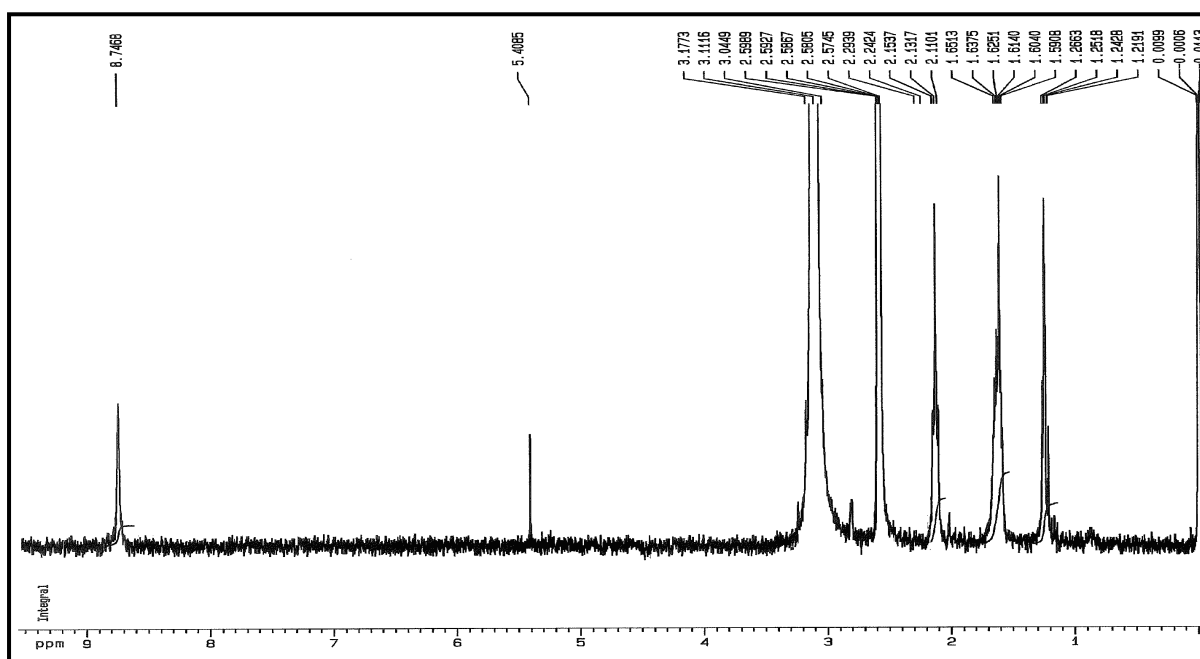
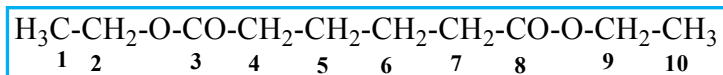
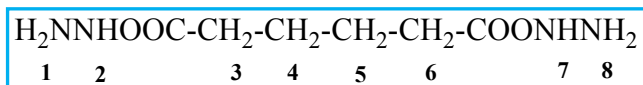


Figure 2-C : Spectroscopie RMN- ^1H de dihydrazide adipique dans le DMSO- d_6



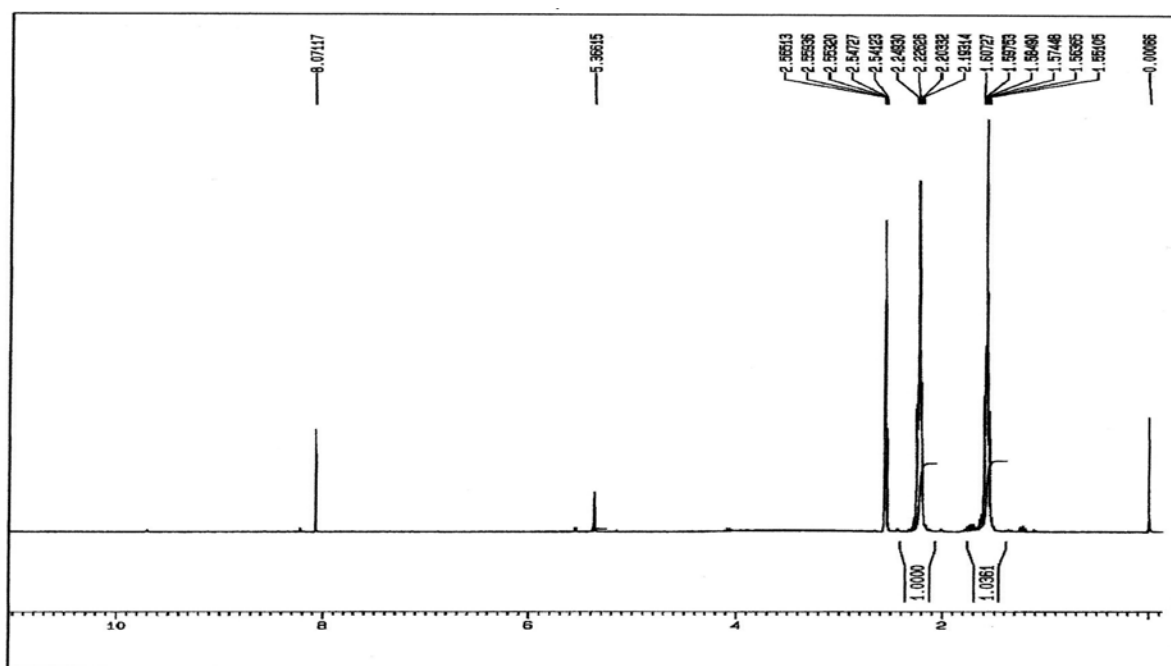
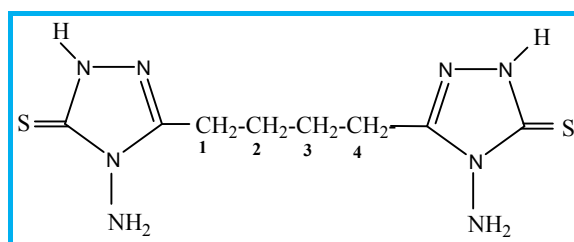


Figure 3-C : Spectroscopie RMN-¹H de BAMTB dans le DMSO-d₆



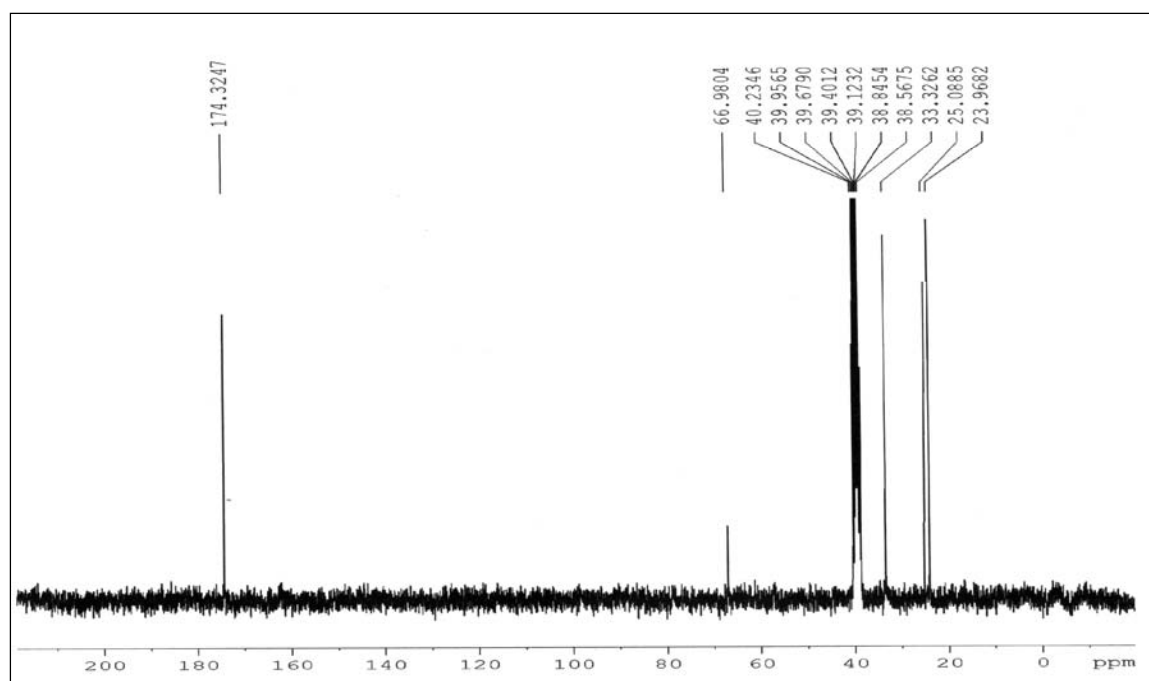


Figure 1-D : Spectroscopie RMN- ^{13}C d'adipate de diéthyle dans le DMSO- d_6

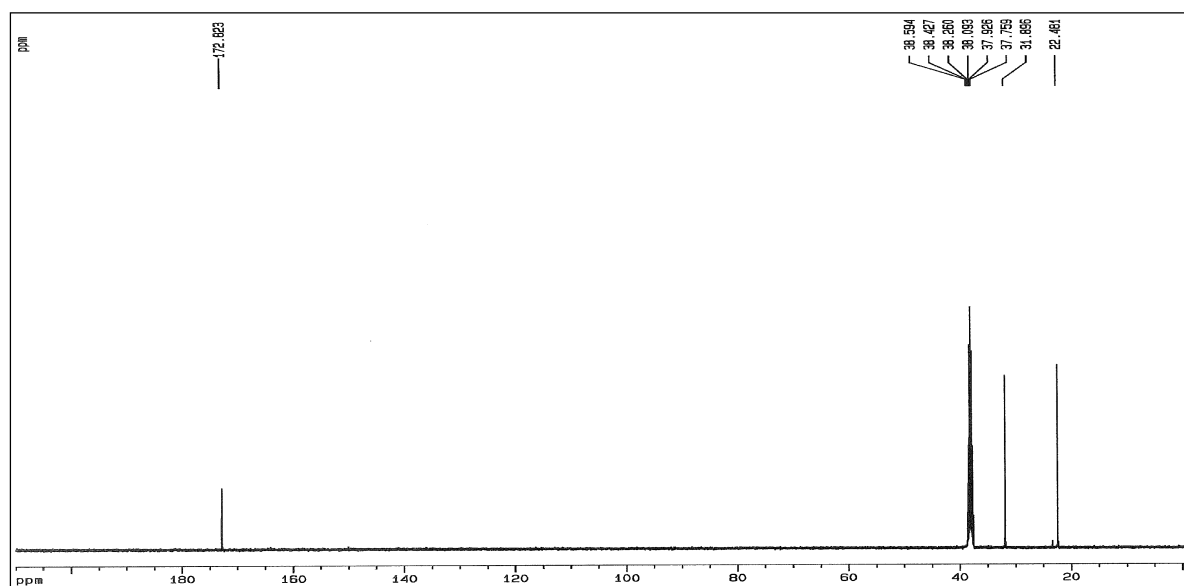
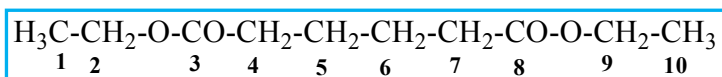
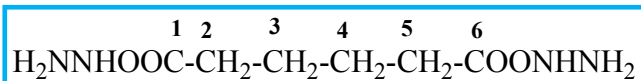


Figure 2-D : Spectroscopie RMN- ^{13}C de dihydrazide adipique dans le DMSO- d_6



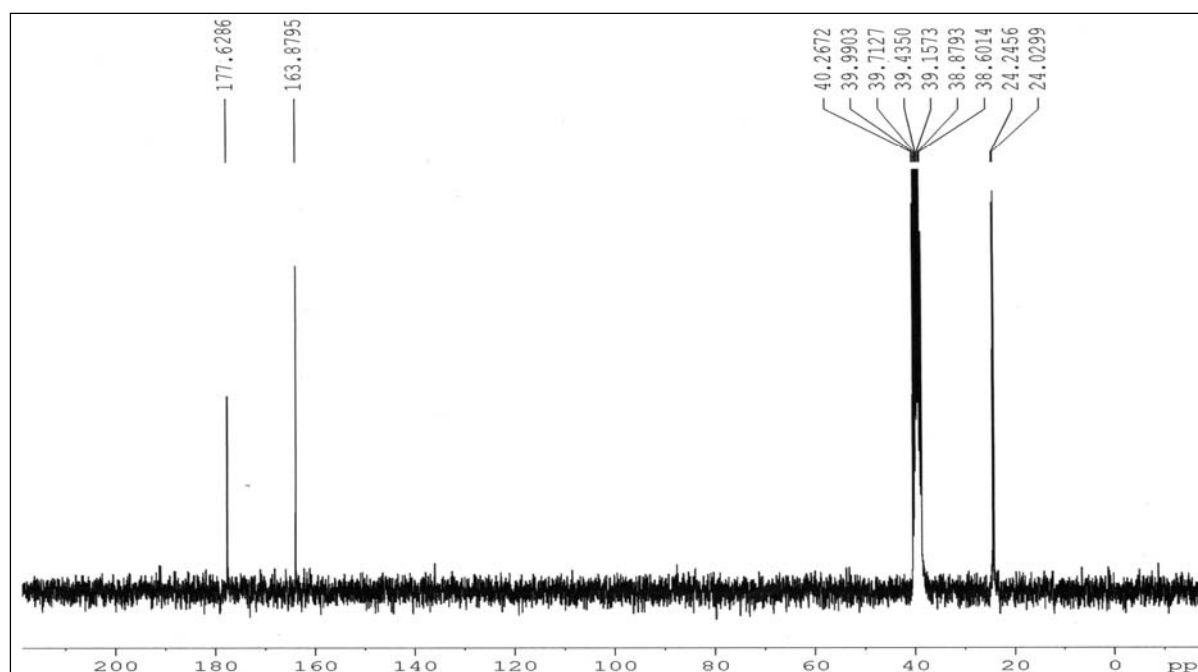
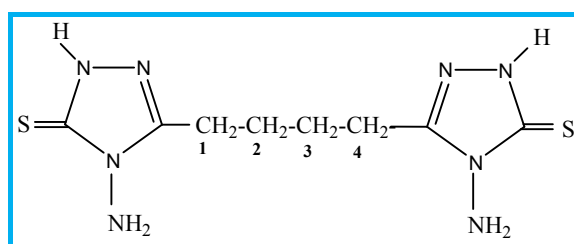


Figure 3-D : Spectroscopie RMN- ^{13}C de BAMTB dans le DMSO-d_6



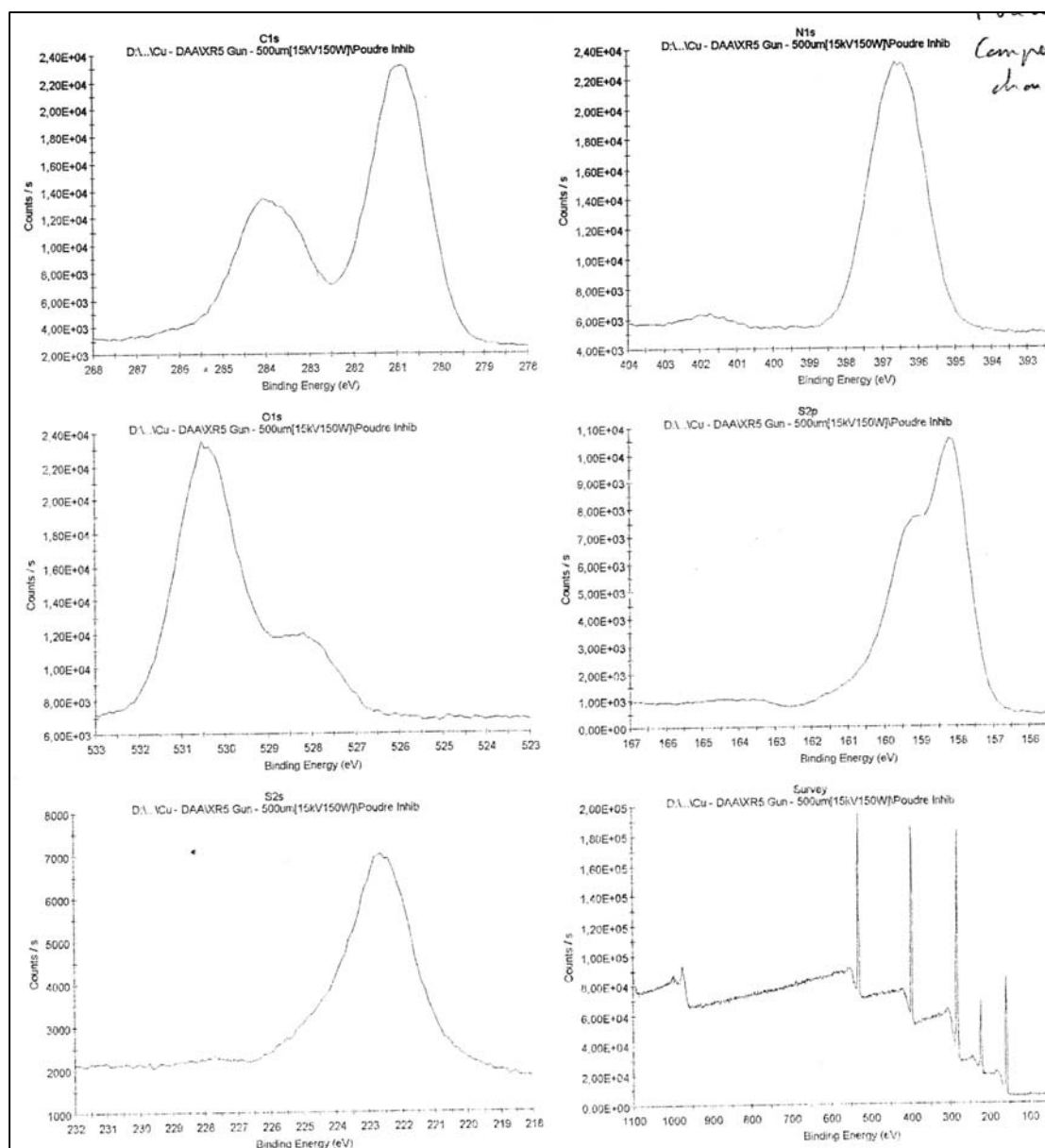


Figure 1-E : Spectre XPS de l'inhibiteur BAMTB

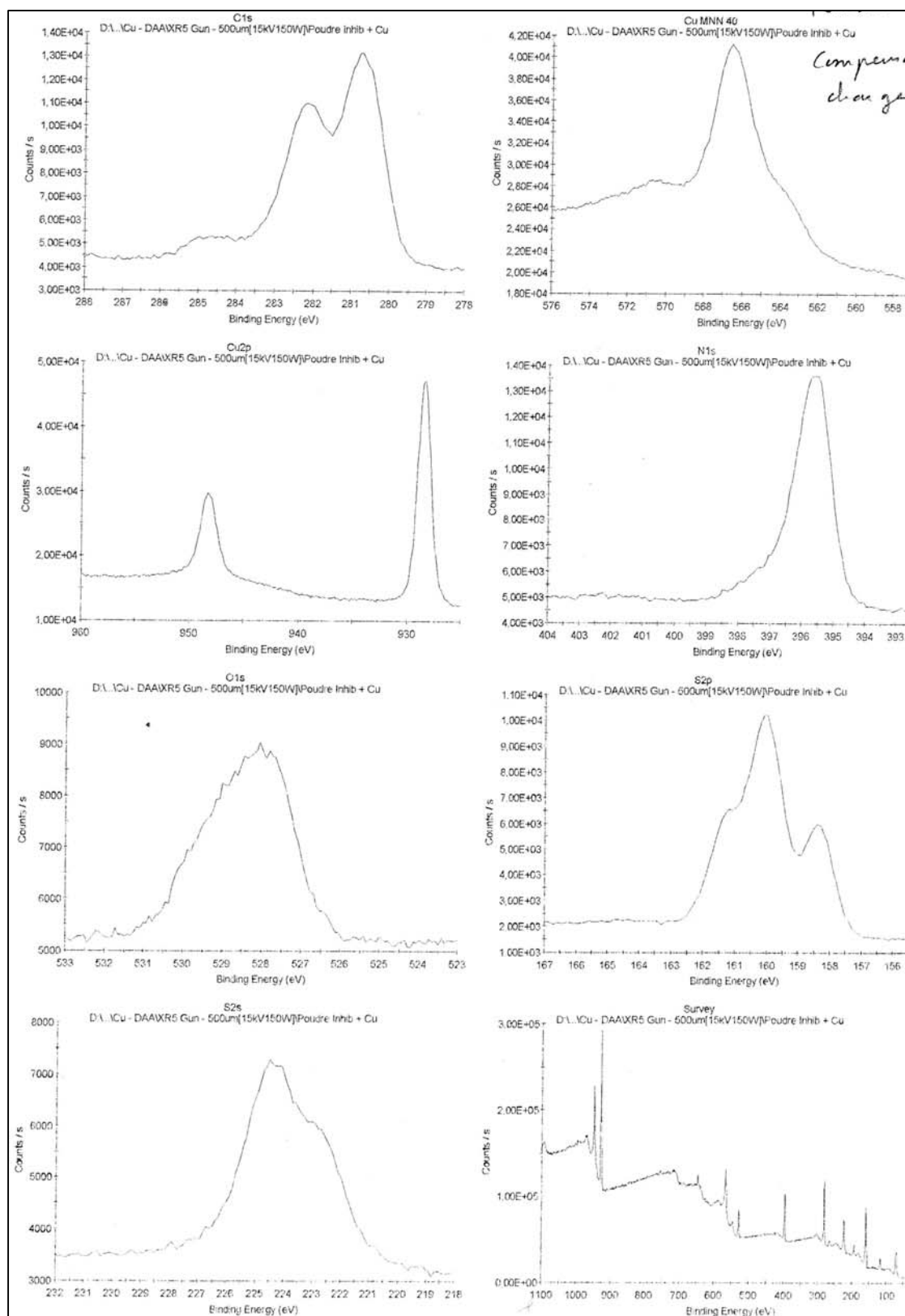


Figure 2-E : Spectres XPS du complexe BAMTB-Cu(I)

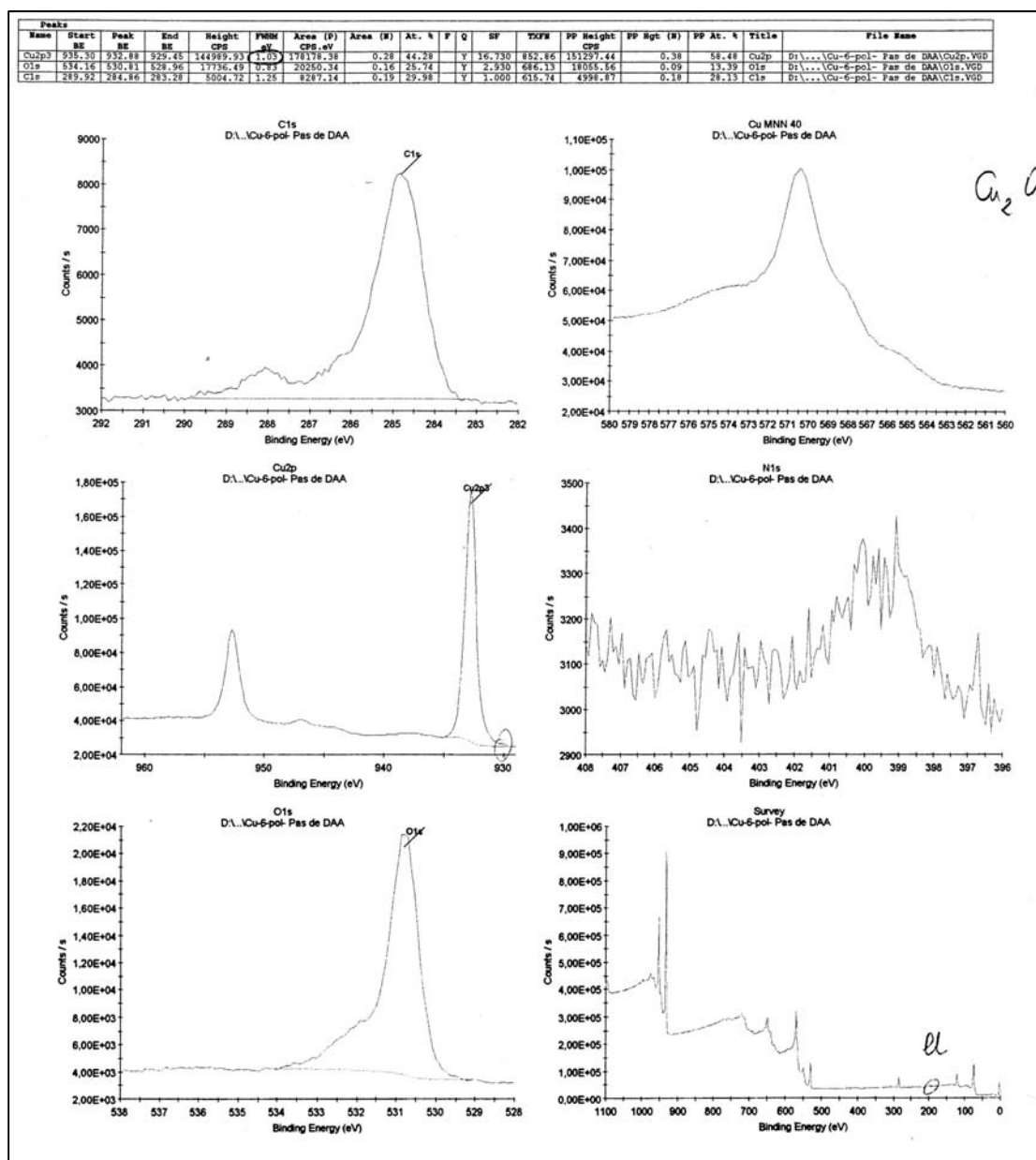


Figure 3-E : Spectres XPS du cuivre massif après polarisation 3 heures dans NaCl 3% aéré.

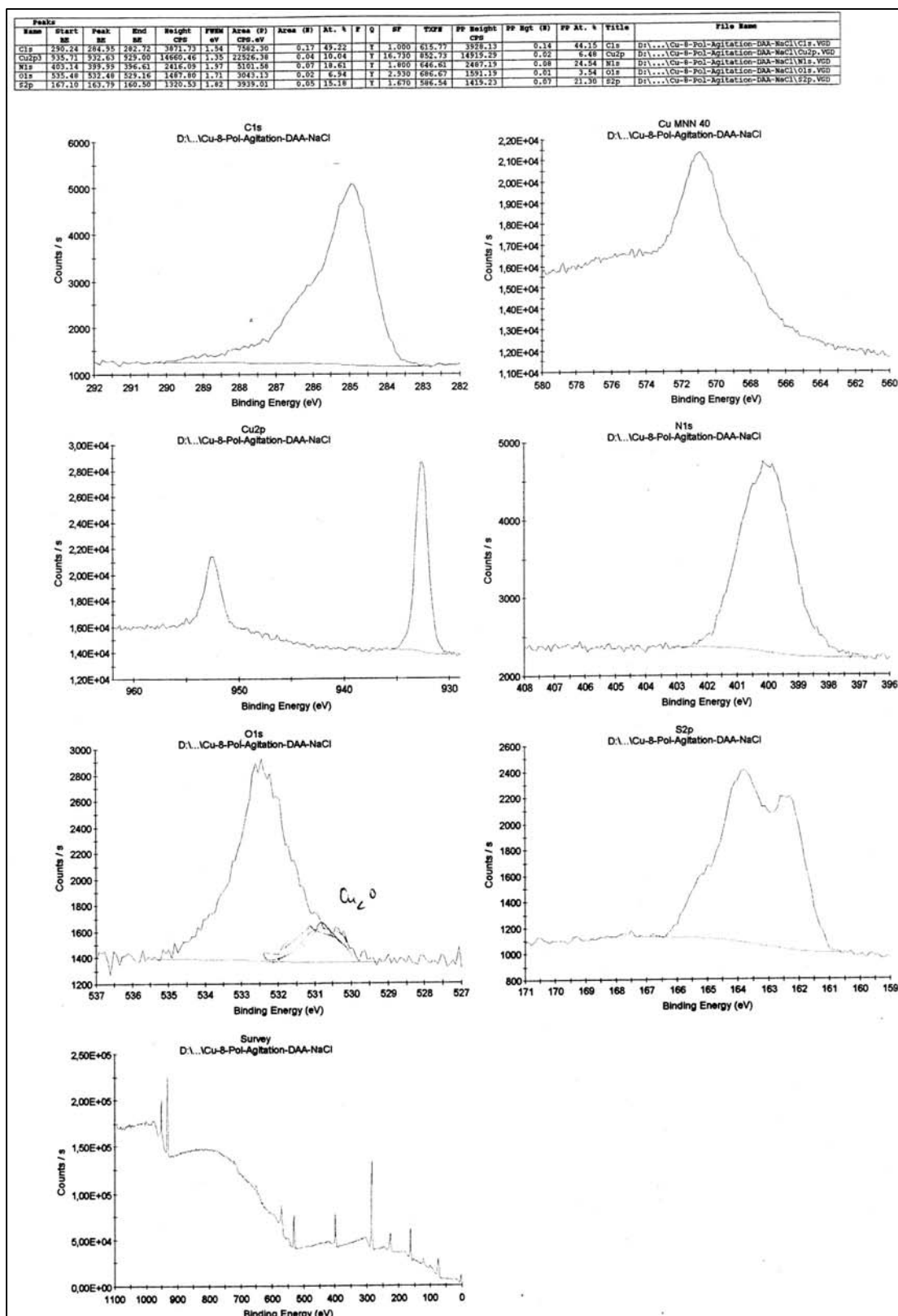


Figure 4-E : Spectres XPS du cuivre massif après polarisation 3 heures dans NaCl 3%+ BAMTB 8,9 mmol.L⁻¹.

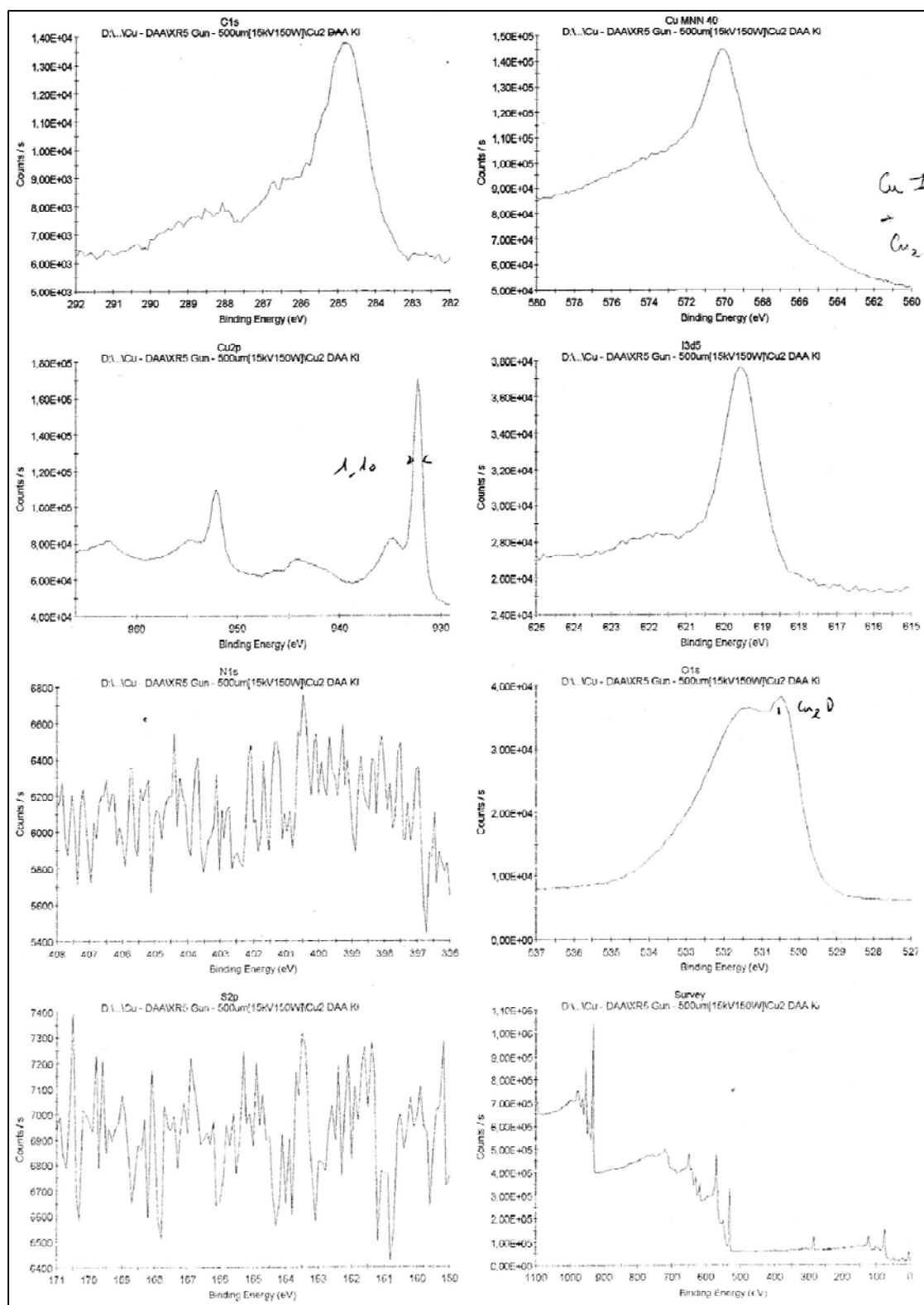


Figure 5-E : Spectres XPS du cuivre massif après 27 jours d'immersion dans NaCl 3%+ KI 1 mmol.L⁻¹.

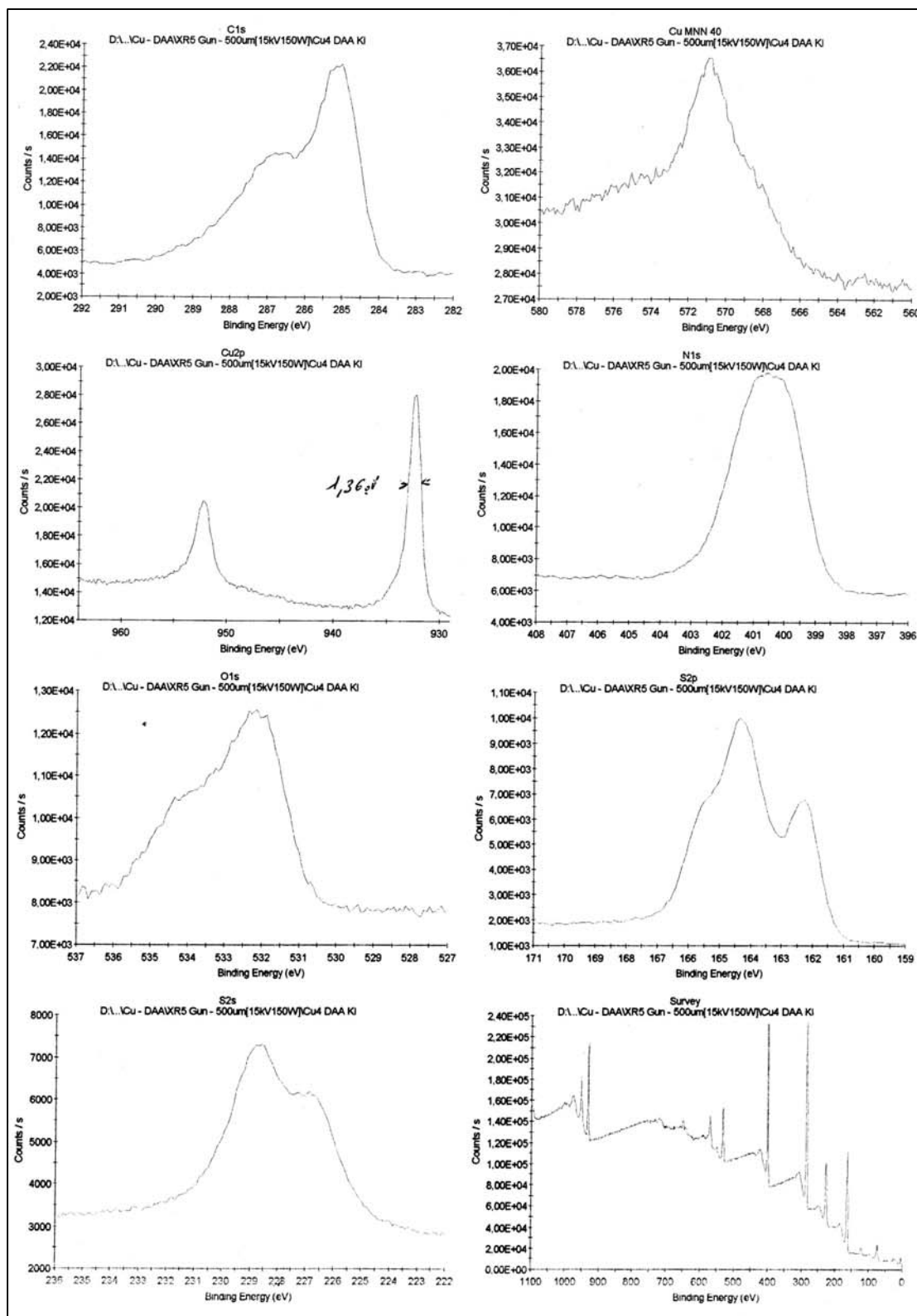


Figure 6-E : Spectres XPS du cuivre massif après 27 jours d'immersion dans NaCl 3%+ KI 1 mmol.L⁻¹+BAMTB 8,9 mmol.L⁻¹.

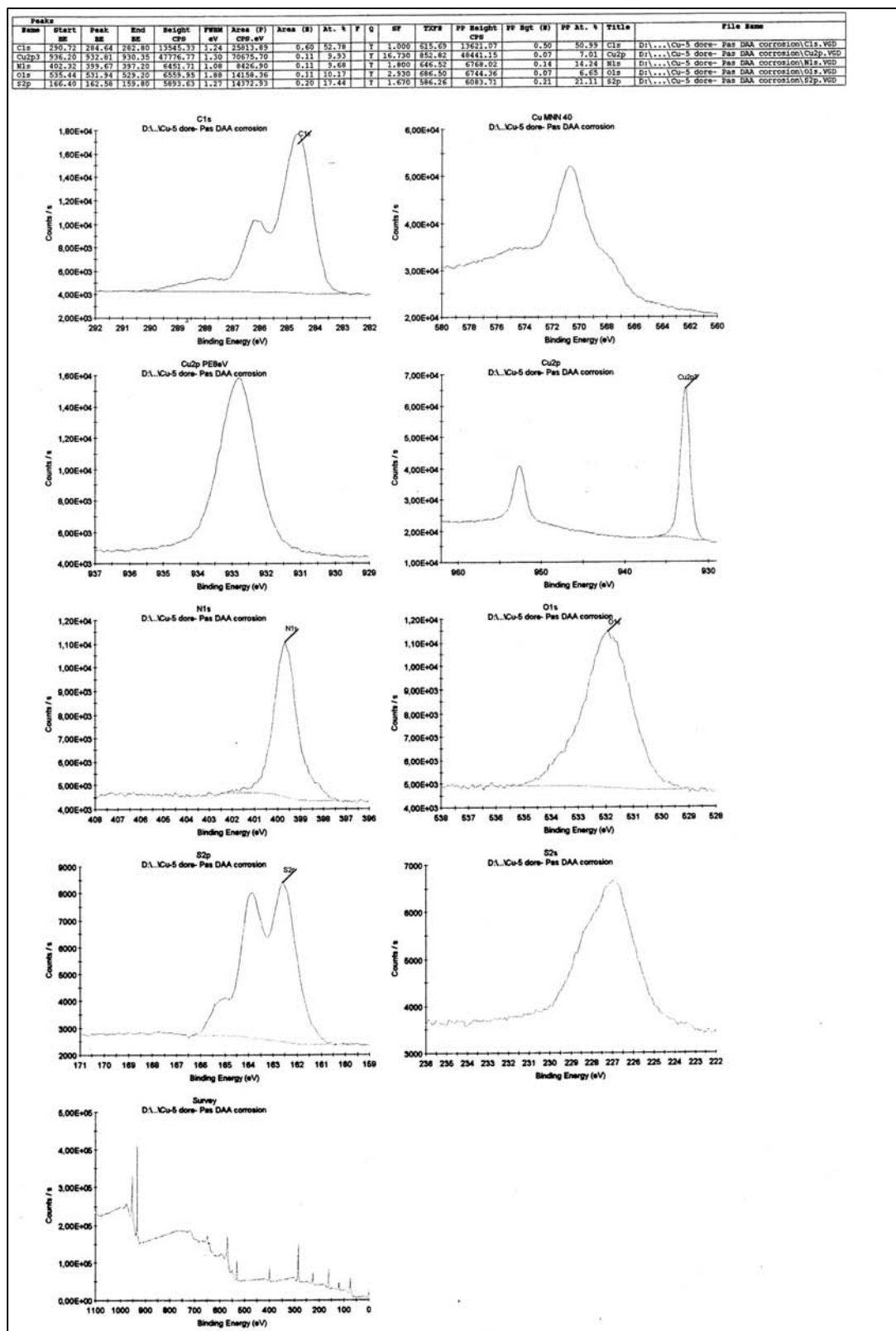


Figure 7-E : Spectres XPS du cuivre massif décapé recouvert d'ihhibiteur et immergé 92 heures dans NaCl 3%.

Résumé

Le pouvoir protecteur d'une nouvelle molécule inhibitrice, le bis-(4-amino-5-mercapto-1,2,4-triazol-3-yl) butane, vis-à-vis de la corrosion du cuivre en milieux NaCl à 3 % et Na₂SO₄ 0,5 M aéré a été évalué par voltampérométrie, chronoampérométrie et spectroscopie d'impédance électrochimique. L'inhibiteur abaisse simultanément la vitesse de la réaction anodique et celle de la réaction cathodique (inhibiteur mixte). La mesure de la résistance de polarisation (R_p) montre une augmentation du pouvoir protecteur de l'inhibiteur au cours du temps. Le taux d'inhibition dépasse les 99 %. Cet inhibiteur s'avère donc encore plus efficace que le benzotriazole. L'effet du pH et de l'addition de KI sur le comportement de cuivre dans ces deux milieux seuls et avec une addition de BAMTB ont été étudiés. L'inhibiteur est très efficace en milieu acide. L'ajout de KI joue un rôle très bénéfique sur la protection du cuivre. La forte augmentation de l'efficacité est due à un effet de synergie. Les analyses de surface par spectroscopie Raman, spectroscopie XPS, microscopie électronique à balayage MEB et analyse EDS ont permis de mettre en évidence la présence d'un film de type Cu(I)-BAMTB.

Abstract

Inhibition of copper corrosion in 3% NaCl and 0.5 M Na₂SO₄ mediums by a novel bis-(4-amino-5-mercapto-1,2,4-triazol-3-yl) butane has been investigated using voltammetry, chronoamperometry and electrochemical impedance spectroscopy. The inhibitor decreases both anodic and cathodic reactions (mixed inhibitor). The measurement of the polarization resistance (R_p) shows an increase in protective rate of the inhibitor as a function of the immersion. The inhibition efficiency exceeds 99%. This inhibitor is more efficient than the benzotriazole. The effect of pH and the addition of KI on the corrosion of copper in these two media alone and with addition of BAMTB were investigated. The inhibitor is very effective in acidic medium. The addition of KI plays a beneficial effect on the protection of copper. The more increase in efficiency is due to a synergistic effect. The surface analysis by Raman spectroscopy, XPS spectroscopy scanning electron microscopy (SEM) and energy dispersive X-ray (EDX) analysis showed the presence of a film of Cu (I)-BAMTB

Mots clés

Corrosion ; Inhibiteur ; 1,2,4-triazole ; Cuivre ; Spectroscopie d'impédance électrochimique ; Spectroscopie Raman